

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : <p style="text-align: center; font-weight: bold; font-size: 1.2em;">C11D 17/00, 11/00</p>	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/04122 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. Januar 2000 (27.01.00)					
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/04675 (22) Internationales Anmeldedatum: 6. Juli 1999 (06.07.99) (30) Prioritätsdaten: <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 30%;">198 31 704.2</td> <td style="width: 30%;">15. Juli 1998 (15.07.98)</td> <td style="width: 40%; text-align: right;">DE</td> </tr> <tr> <td>198 51 426.3</td> <td>9. November 1998 (09.11.98)</td> <td style="text-align: right;">DE</td> </tr> </table> (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HOLDERBAUM, Thomas [DE/DE]; Holbeinstrasse 11, D-40789 Monheim (DE). BEAUJEAN, Hans-Josef [DE/DE]; Carl-Friedrich-Schinkel-Strasse 43, D-41539 Dormagen (DE). HÄRER, Jürgen [DE/DE]; Leinenweberweg 20, D-40593 Düsseldorf (DE). NITSCH, Christian [DE/DE]; Otto-Hahn-Strasse 185, D-40591 Düsseldorf (DE). RICHTER, Bernd [DE/DE]; In den Weiden 61, D-42799 Leichlingen (DE). SEMRAU, Markus [DE/DE]; Ilooweg 7, D-24644 Timmaspe (DE).	198 31 704.2	15. Juli 1998 (15.07.98)	DE	198 51 426.3	9. November 1998 (09.11.98)	DE	(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; Patente (VTP), D-40191 Düsseldorf (DE). (81) Bestimmungsstaaten: CN, CZ, HU, JP, KR, PL, RU, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
198 31 704.2	15. Juli 1998 (15.07.98)	DE					
198 51 426.3	9. November 1998 (09.11.98)	DE					
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MULTI-PHASE CLEANING AND WASHING AGENT SHAPED BODIES (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG MEHRPHASIGER WASCH- UND REINIGUNGSMITTELFORMKÖRPER (57) Abstract <p>The present invention describes a method for producing multi-phase cleaning and washing agent shaped bodies, wherein a particulate-shaped premixture is compressed to form shaped bodies having a cavity that is filled with a molten suspension or emulsion consisting of an enveloping substance whose melting point is above 30 °C and one or more active material(s) dispersed or suspended therein at temperatures above the melting point of the enveloping substance.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung mehrphasiger Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, bei dem ein teilchenförmiges Vorgemisch zu Formkörpern, die eine Mulde aufweisen, verpreßt wird, welche mit einer Schmelzsuspension oder -emulsion aus einer Hüllsubstanz, die einen Schmelzpunkt oberhalb von 30 °C aufweist und mit einem oder mehreren in ihr dispergierten oder suspendierten Aktivstoff(en) bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts der Hüllsubstanz befüllt wird.</p>							

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

”Verfahren zur Herstellung mehrphasiger Wasch- und Reinigungsmittelformkörper”

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem Gebiet der Herstellung wasch- und reinigungsaktiver Formkörper. Sie betrifft insbesondere Verfahren zur Herstellung mehrphasiger Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, bei denen durch die Aufteilung in mehrere Phasen Vorteile bei der Wasch- und Reinigungsaktivität erzielt werden. Solche Wasch- und Reinigungsmittelformkörper umfassen beispielsweise Waschmittelformkörper für das Waschen von Textilien, Reinigungsmittelformkörper für das maschinelle Geschirrspülen oder die Reinigung harter Oberflächen, Bleichmittelformkörper zum Einsatz in Wasch- oder Geschirrspülmaschinen, Wasserenthärtungsformkörper oder Fleckensalztabletten.

Wasch- und Reinigungsmittelformkörper der genannten Produktklassen sind im Stand der Technik breit beschrieben und erfreuen sich beim Verbraucher wegen der einfachen Dosierung zunehmender Beliebtheit. Tablettierte Wasch- und Reinigungsmittel haben gegenüber pulverförmigen oder flüssigen Produkten eine Reihe von Vorteilen: Sie sind einfacher zu dosieren und zu handhaben und haben aufgrund ihrer kompakten Struktur Vorteile bei der Lagerung und beim Transport. Es existiert daher ein äußerst breiter Stand der Technik zu Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern, der sich auch in einer umfangreichen Patentliteratur niederschlägt. Schon früh ist dabei den Entwicklern tablettenförmiger Produkte die Idee gekommen, über unterschiedlich zusammengesetzte Bereiche der Formkörper bestimmte Inhaltsstoffe erst unter definierten Bedingungen im Wasch- oder Reinigungsgang freizusetzen, um so den Reinigungserfolg zu verbessern. Hierbei haben sich neben den aus der Pharmazie hinlänglich bekannten Kern/Mantel-Tabletten und Ring/Kern-Tabletten

insbesondere mehrschichtige Formkörper durchgesetzt, die heute für viele Bereiche des Waschens und Reinigens oder der Hygiene angeboten werden.

Mehrphasige Reinigungstabletten für das WC werden beispielsweise in der **EP 055 100** (Jeyes Group) beschrieben. Diese Schrift offenbart Toilettenreinigungsmittelblöcke, die einen geformten Körper aus einer langsam löslichen Reinigungsmittelzusammensetzung umfassen, in den eine Bleichmitteltablette eingebettet ist. Diese Schrift offenbart gleichzeitig die unterschiedlichsten Ausgestaltungsformen mehrphasiger Formkörper. Die Herstellung der Formkörper erfolgt nach der Lehre dieser Schrift entweder durch Einsetzen einer verpreßten Bleichmitteltablette in eine Form und Umgießen dieser Tablette mit der Reinigungsmittelzusammensetzung, oder durch Eingießen eines Teils der Reinigungsmittelzusammensetzung in die Form, gefolgt vom Einsetzen der verpreßten Bleichmitteltablette und eventuell nachfolgendes Übergießen mit weiterer Reinigungsmittelzusammensetzung. Das Ausgießen von vorgefertigten Mulden wird in dieser Schrift weder beschrieben noch nahegelegt.

Auch die **EP 481 547** (Unilever) beschreibt mehrphasige Reinigungsmittelformkörper, die für das maschinelle Geschirrspülen eingesetzt werden sollen. Diese Formkörper haben die Form von Kern/Mantel-Tabletten und werden durch stufenweises Verpressen der Bestandteile hergestellt: Zuerst erfolgt die Verpressung einer Bleichmittelzusammensetzung zu einem Formkörper, der in eine mit einer Polymerzusammensetzung halbgefüllte Matrize eingelegt wird, die dann mit weiterer Polymerzusammensetzung aufgefüllt und zu einem mit einem Polymermantel versehen Bleichmittelformkörper verpreßt wird. Das Verfahren wird anschließend mit einer alkalischen Reinigungsmittelzusammensetzung wiederholt, so daß sich ein dreiphasiger Formkörper ergibt. Über die Möglichkeit, Stoffe über den Weg einer Schmelze in Formkörper einzubringen, wird in dieser Schrift nichts ausgeführt.

Der Aspekt der "kontrollierten Freisetzung" von Inhaltsstoffen, neudeutsch gerne als "controlled release" bezeichnet, wurde und wird auch auf dem Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittel intensiv bearbeitet, so daß hierzu ebenfalls eine Vielzahl von Veröffentlichungen existiert. Auf dem Gebiet der wasch- und reinigungsaktiven Formkörper schlagen

die meisten Schriften eine durch Desintegrationshilfsmittel oder Brausesysteme beschleunigte Freisetzung bestimmter Formkörperbereiche vor, während das langsamere Freisetzen einzelner Bestandteile, z.B. durch Beschichtung, Umhüllung oder gezielte Löseverzögerung eine eher untergeordnete Stellung einnimmt.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Herstellverfahren für mehrphasige Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bereitzustellen, das es gestattet, Formkörper zu erzeugen, die eine gezielte Freisetzung bestimmter Inhaltsstoffe zu vorbestimmbaren Zeitpunkten im Wasch- und Reinigungsgang ermöglichen. Insbesondere sollten durch das erfindungsgemäße Verfahren Wasch- und Reinigungsmittelformkörper herstellbar sein, die sich durch eine hervorragende Lager- und Transportstabilität auszeichnen und die gegenüber herkömmlichen Produkten überlegene Leistungen in den unterschiedlichsten Anwendungsbereichen zeigen können. Eine weitere Anforderung an das bereitzustellende Verfahren lag daher darin, daß es bezüglich der herzustellenden Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eine Höchstmaß an Formulierungsfreiheit für die unterschiedlichsten Anwendungsbereiche ermöglicht.

Es wurde nun gefunden, daß sich Wasch- und Reinigungsmittelformkörper mit den gewünschten Eigenschaften auf eine flexible und einfache Art herstellen lassen, wenn man Formkörper herstellt, die eine Mulde aufweisen, welche nachfolgend mit einer Schmelzdispersion bzw. -emulsion von bestimmten Aktivsubstanzen ausgegossen wird.

Der Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung mehrphasiger Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, das die Schritte

- a) Verpressen eines teilchenförmigen Vorgemischs zu Formkörpern, die eine Mulde aufweisen,
- b) Herstellung einer Schmelzsuspension oder -emulsion aus einer Hüllsubstanz, die einen Schmelzpunkt oberhalb von 30°C aufweist und einem oder mehreren in ihr dispergierten oder emulgierten Aktivstoff(en),
- c) Befüllen der Muldenformkörper mit der Schmelzsuspension oder -emulsion bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts der Hüllsubstanz

d) Abkühlen und optionale Nachbehandlung der befüllten Wasch- und Reinigungsmittelformkörper umfaßt.

Verfahrensschritt a):

Das zu verpressende teilchenförmige Vorgemisch kann je nach gewünschtem Verwendungszweck der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Wasch- und Reinigungsmittelformkörper die üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln enthaltenen Inhaltsstoffe in variierenden Mengen enthalten. Insbesondere Stoffe aus der Gruppe der Tenside, der Gerüststoffe (Builder) und der Komplexbildner, der Bleichmittel, der Bleichaktivatoren, der Enzyme, der Polymere sowie der Farb- und Duftstoffe können im Vorgemisch enthalten sein. Bestimmte Stoffe aus den genannten Gruppen können jedoch gezielt aus dem Vorgemisch weggelassen und als Aktivsubstanz in die Schmelzsuspension bzw. – emulsion des Verfahrensschritts b) eingearbeitet werden. Je nach Auswahl von Hüllmaterial und Aktivsubstanz können so Formkörper hergestellt werden, die bestimmte Aktivstoffe frühzeitig oder zeitverzögert aus dem Formkörper freisetzen.

Bevorzugte Inhaltsstoffe des teilchenförmigen Vorgemischs sind Stoffe aus der Gruppe der Builder. Neben den waschaktiven Substanzen sind solche Gerüststoffe die wichtigsten Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln. In den erfindungsgemäß hergestellten Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern können dabei alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe enthalten sein, insbesondere also Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und – wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen - auch die Phosphate. Die genannten Gerüststoffe können auch in tensidfreien Formkörpern eingesetzt werden, so daß es erfindungsgemäß möglich ist, Formkörper herzustellen, die zur Wasserenthärtung eingesetzt werden können.

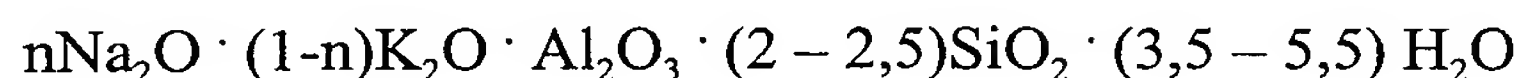
Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kri-

stalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung **EP-A-0 164 514** beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt, wobei β -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung **WO-A-91/08171** beschrieben ist.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/ Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung **DE-A- 44 00 024** beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

Der einsetzbare feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP[®] (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden

Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX[®] vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Der Zeolith kann dabei sowohl als Gerüststoff in einem granularen Compound eingesetzt, als auch zu einer Art "Abpuderung" der gesamten zu verpresenden Mischung verwendet werden, wobei üblicherweise beide Wege zur Inkorporation des Zeoliths in das Vorgemisch genutzt werden. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Als weitere Bestandteile können Alkaliträger zugegen sein. Als Alkaliträger gelten Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Alkalimetallsesquicarbonat, Alkalisilikate, Alkalimetasilikate, und Mischungen der vorgenannten

Stoffe, wobei im Sinne dieser Erfindung bevorzugt die Alkalicarbonate, insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsesquicarbonat eingesetzt werden.

Wenn nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Formkörper für das maschinelle Geschirrspülen hergestellt werden sollen, sind wasserlösliche Builder bevorzugt, da sie auf Geschirr und harten Oberflächen in der Regel weniger dazu tendieren, unlösliche Rückstände zu bilden. Übliche Builder, die im Rahmen der erfindungsgemäßen Herstellung von maschinellen Geschirrspülmitteln zwischen 10 und 90 Gew.-% bezogen auf das zu verpressende Vorgemisch zugegen sein können, sind die niedermolekularen Polycarbonsäuren und ihre Salze, die homopolymeren und copolymeren Polycarbonsäuren und ihre Salze, die Carbonate, Phosphate und Silikate. Bevorzugt werden zur Herstellung von Formkörpern für das maschinelle Geschirrspülen Trinatriumcitrat und/oder Pentanatriumtripolyphosphat und/oder Natriumcarbonat und/oder Natriumbicarbonat und/oder Gluconate und/oder silikatische Builder aus der Klasse der Disilikate und/oder Metasilikate eingesetzt. Besonders bevorzugt ist ein Buildersystem enthaltend eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat. Ebenfalls besonders bevorzugt ist ein Buildersystem, das eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat und Natriumdisilikat enthält.

Unabhängig vom gewünschten Verwendungszweck der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthält das in Schritt a) verpreßte teilchenförmige Vorgemisch Builder üblicherweise in Mengen von 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 25 bis 75 Gew.-% und insbesondere von 30 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Vorgemisch.

Das Vorgemisch kann außer den oben beschriebenen Gerüststoffen auch die bereits erwähnten waschaktiven Substanzen enthalten, die insbesondere für Waschmitteltabletten wichtige Inhaltsstoffe sind. Je nach herzustellendem Formkörper sind bei der Beantwortung der Fragen, ob und wenn ja welche Tenside man einsetzt, unterschiedliche Antworten möglich. Üblicherweise können Formkörper für das Waschen von Textilien die unterschiedlichsten Tenside aus den Gruppen der anionischen, nichtionischen, kationischen und amphoteren Tenside enthalten, während Formkörper für das maschinelle Geschirrspülen

vorzugsweise nur schwachschäumende nichtionische Tenside enthalten und Wasserenthärtungstabletten oder Bleichmitteltabletten frei von Tensiden sind. Dem Fachmann sind bei der Inkorporation der Tenside in das zu verpressende Vorgemisch hinsichtlich der Formulierungsfreiheit keine Grenzen gesetzt.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C_{9-13} -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12-18} -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C_{12-18} -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C_{12} - C_{18} -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C_{10} - C_{20} -Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Ab-

bauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C_{12} - C_{16} -Alkylsulfate und C_{12} - C_{15} -Alkylsulfate sowie C_{14} - C_{15} -Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN[®] erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C_{7-21} -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C_{9-11} -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C_{12-18} -Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C_{8-18} -Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Tri-ethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist die Herstellung von Waschmitteltabletten bevorzugt, die 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 7,5 bis 40 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-% anionische Tensid(e), jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht, enthalten.

Bei der Auswahl der anionischen Tenside, die in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern zum Einsatz kommen, stehen der Formulierungsfreiheit keine einzuhaltenden Rahmenbedingungen im Weg. Bevorzugte Waschmittelformkörper weisen jedoch einen Gehalt an Seife auf, der 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Formkörpers, übersteigt. Bevorzugt einzusetzende anionische Tenside sind dabei die Alkylbenzolsulfonate und Fettalkoholsulfate, wobei bevorzugte Waschmittelformkörper 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% Fettalkoholsulfat(e), jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht, enthalten

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_{12-14} -Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C_{9-11} -Alkohol mit 7 EO, C_{13-15} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12-18} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{12-14} -Alkohol mit 3 EO und C_{12-18} -Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze

oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung **JP 58/217598** beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung **WO-A-90/13533** beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die vorteilhaft eingesetzt werden kann, sind die Alkylpolyglycoside (APG). Einsetzbare Alkylpolyglycoside genügen der allgemeinen Formel $RO(G)_z$, in der R für einen linearen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Glycosidierungsgrad z liegt dabei zwischen 1,0 und 4,0, vorzugsweise zwischen 1,0 und 2,0 und insbesondere zwischen 1,1 und 1,4.

Bevorzugt eingesetzt werden lineare Alkylpolyglucoside, also Alkylpolyglycoside, in denen der Polyglycosylrest ein Glucoserest und der Alkylrest ein n-Alkylrest ist.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper können bevorzugt Alkylpolyglycoside enthalten, wobei Gehalte der Formkörper an APG über 0,2 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Formkörper, bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten APG in Mengen von 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%.

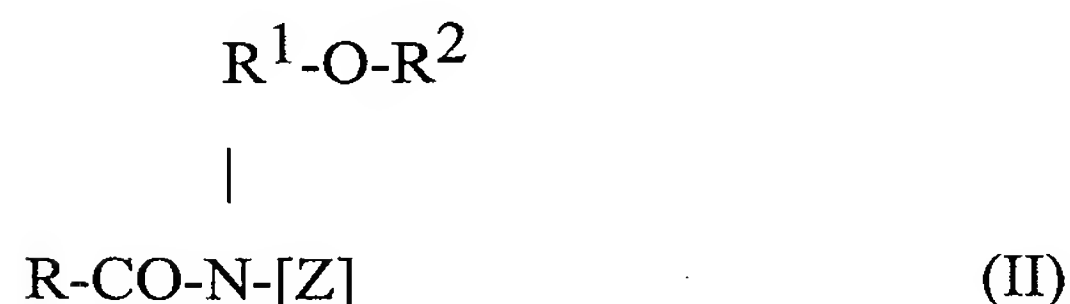
Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^1 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^1 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Aryl-

rest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R^2 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C_{1-4} -Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung **WO-A-95/07331** durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Bei der Herstellung von Formkörpern für das maschinelle Geschirrspülen kommen als Tenside prinzipiell ebenfalls alle Tenside in Frage. Bevorzugt sind für diesen Anwendungszweck aber die vorstehend beschriebenen nichtionischen Tenside und hier vor allem die schwachschäumenden nichtionischen Tenside. Besonders bevorzugt sind die alkoxylierten Alkohole, besonders die ethoxylierten und/oder propoxylierten Alkohole. Dabei versteht der Fachmann allgemein unter alkoxylierten Alkoholen die Reaktionsprodukte von Alkylenoxid, bevorzugt Ethylenoxid, mit Alkoholen, bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung die längerkettigen Alkohole (C_{10} bis C_{18} , bevorzugt zwischen C_{12} und C_{16} , wie z. B. C_{11} -, C_{12} -, C_{13} -, C_{14} -, C_{15} -, C_{16} -, C_{17} - und C_{18} -Alkohole). In der Regel entstehen aus n Molen Ethylenoxid und einem Mol Alkohol, abhängig von den Reaktionsbedingungen ein komplexes Gemisch von Additionsprodukten unterschiedlichen Ethoxylierungsgrades. Eine weitere Ausführungsform besteht im Einsatz von Gemischen der Alkylenoxide bevorzugt des Gemisches von Ethylenoxid und Propylenoxid. Auch kann man gewünschtenfalls durch eine abschließende Veretherung mit kurzkettigen Alkylgruppen, wie bevorzugt der Butylgruppe, zur Substanzklasse der "verschlossenen" Alkoholethoxylaten gelangen, die ebenfalls im Sinne der Erfindung eingesetzt werden kann. Ganz besonders bevorzugt im

Sinne der vorliegenden Erfindung sind dabei hochethoxylierte Fettalkohole oder deren Gemische mit endgruppenverschlossenen Fettalkoholethoxylaten.

Bei der Herstellung von Formkörpern für das maschinelle Geschirrspülen mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Verfahrensvarianten bevorzugt, bei denen das in Schritt a) verpreßte teilchenförmige Vorgemisch Tensid(e), vorzugsweise nichtionische(s) Tensid(e), in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,75 bis 7,5 Gew.-% und insbesondere von 1,0 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Vorgemisch, enthält.

Neben den oben beschriebenen Inhaltsstoffen aus der Gruppe der Gerüststoffe und der Tenside kann das zu verpressende Vorgemisch weitere übliche Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere aus den Gruppen der Desintegrationshilfsmittel, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, Korrosionsinhibitoren usw. enthalten. Diese Stoffe, die ebenso wie die vorstehend genannte Builder und Tenside auch über den Verfahrensschritt b) verarbeitet werden können, werden nachfolgend beschrieben.

Um den Zerfall hochverdichteter Formkörper zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel, sogenannte Tabletzensprengmittel, in diese einzuarbeiten, um die Zerfallszeiten zu verkürzen. Unter Tabletzensprengmitteln bzw. Zerfallsbeschleunigern werden gemäß Römpp (9. Auflage, Bd. 6, S. 4440) und Voigt *"Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie"* (6. Auflage, 1987, S. 182-184) Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder Magensaft und für die Freisetzung der Pharmaka in resorbierbarer Form sorgen.

Diese Stoffe, die auch aufgrund ihrer Wirkungs als "Spreng"mittel bezeichnet werden, vergrößern bei Wasserzutritt ihr Volumen, wobei einerseits das Eigenvolumen vergrößert (Quellung), andererseits auch über die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann, der die Tablette in kleinere Partikel zerfallen läßt. Altbekannte Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise Carbonat/Citronensäure-Systeme, wobei auch andere organische

Säuren eingesetzt werden können. Quellende Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise synthetische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder natürliche Polymere bzw. modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginat oder Caseinderivate.

Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% eines oder mehrerer Desintegrationshilfsmittel, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht.

Als bevorzugte Desintegrationsmittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, so daß bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper ein solches Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% enthalten. Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$ auf und stellt formal betrachtet ein β -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen. Die genannten Cellulosederivate werden vorzugsweise nicht allein als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, sondern in Mischung mit Cellulose verwendet. Der Gehalt dieser Mischungen an Cellulosederivaten beträgt vorzugsweise unterhalb 50 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 20 Gew.-%, bezogen auf das Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis. Besonders bevorzugt wird als

Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis reine Cellulose eingesetzt, die frei von Cellulosederivaten ist.

Die als Desintegrationshilfsmittel eingesetzte Cellulose wird vorzugsweise nicht in feinteiliger Form eingesetzt, sondern vor dem Zumischen zu den zu verpressenden Vorgemischen in eine gröbere Form überführt, beispielsweise granuliert oder kompaktiert. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die Sprengmittel in granularer oder gegebenenfalls cogranulierter Form enthalten, werden in den deutschen Patentanmeldungen **DE 197 09 991** (Stefan Herzog) und **DE 197 10 254** (Henkel) sowie der internationalen Patentanmeldung **WO98/40463** (Henkel) beschrieben. Diesen Schriften sind auch nähere Angaben zur Herstellung granulierter, kompaktierter oder cogranulierter Cellulosesprengmittel zu entnehmen. Die Teilchengrößen solcher Desintegrationsmittel liegen zumeist oberhalb 200 µm, vorzugsweise zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 300 und 1600 µm und insbesondere zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 400 und 1200 µm. Die vorstehend genannten und in den zitierten Schriften näher beschriebenen größeren Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt als Desintegrationshilfsmittel einzusetzen und im Handel beispielsweise unter der Bezeichnung Arbocel® TF-30-HG von der Firma Rettenmaier erhältlich.

Als weiteres Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis oder als Bestandteil dieser Komponente kann mikrokristalline Cellulose verwendet werden. Diese mikrokristalline Cellulose wird durch partielle Hydrolyse von Cellulosen unter solchen Bedingungen erhalten, die nur die amorphen Bereiche (ca. 30% der Gesamt-Cellulosemasse) der Cellulosen angreifen und vollständig auflösen, die kristallinen Bereiche (ca. 70%) aber unbeschadet lassen. Eine nachfolgende Desaggregation der durch die Hydrolyse entstehenden mikrofeinen Cellulosen liefert die mikrokristallinen Cellulosen, die Primärteilchengrößen von ca. 5 µm aufweisen und beispielsweise zu Granulaten mit einer mittleren Teilchengröße von 200 µm kompaktierbar sind.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Auch beim Einsatz der Bleichmittel ist es möglich, auf den Einsatz von Tensiden und/oder Gerüststoffen zu verzichten, so daß reine Bleichmitteltabletten herstellbar sind. Sollen solche Bleichmittel-tabletten zur Textilwäsche eingesetzt werden, ist der Einsatz von Natriumpercarbonat bevorzugt, unabhängig davon, welche weiteren Inhaltsstoffe in den Formkörpern enthalten sind. Werden Reinigungs- oder Bleichmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen hergestellt, so können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylper-oxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- α -Naphtoesäure und Magnesium-monoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, ϵ -Phthalimidoperoxycaprinsäure [Phthaloiminoperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamidoperoxycaprinsäure, N-nonenylamidoperadipinsäure und N-nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxycarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelainsäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassyssäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercaprinsäure) können eingesetzt werden.

Als Bleichmittel in Formkörpern für das maschinelle Geschirrspülen können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit

Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydanthoin sind ebenfalls geeignet.

Um beim Waschen oder Reinigen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in das zu verpressende Vorgemisch eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Peroxyhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenethyldiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Formkörper eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und

insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulase-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate in den erfindungsgemäßen Formkörpern kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Zusätzlich kann das zu verpressende Vorgemisch für die Herstellung von Waschmittelformkörpern auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen (sogenannte soil repellents). Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

Das zu verpressende Vorgemisch kann, wenn man Textilwaschmittelformkörper herstellen will, als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methyl-

aminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostyryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostyryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Farb- und Duftstoffe können dem Vorgemisch im erfindungsgemäßen Verfahren zugesetzt werden, um den ästhetischen Eindruck der entstehenden Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Weichheitsleistung ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Die Duftstoffe können direkt in das Vorgemisch eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf

der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäß hergestellten Mittel zu verbessern, kann das Vorgemisch (oder Teile davon) mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern oder Geschirnteilen, um diese nicht anzufärben.

Sollen Formkörper für das maschinelle Reinigen von Geschirr nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden, so kann das zu verpressende Vorgemisch zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine Korrosionsinhibitoren enthalten, wobei besonders Silberschutzmittel im Bereich des maschinellen Geschirrspülens eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Man findet in Reinigerformulierungen darüberhinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders Sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-

Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

Das Vorgemisch kann wie vorstehend beschrieben aus den unterschiedlichsten Substanzen zusammengesetzt sein. Unabhängig von der Zusammensetzung der in Verfahrensschritt a) zu verpressenden Vorgemische können physikalische Parameter der Vorgemische so gewählt werden, daß vorteilhafte Formkörpereigenschaften resultieren.

So weisen in bevorzugten Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens die in Schritt a) verpreßten teilchenförmigen Vorgemische Schüttgewichte oberhalb von 600 g/l, vorzugsweise oberhalb von 700 g/l und insbesondere oberhalb von 800 g/l auf.

Auch die Partikelgröße in den zu verpressenden Vorgemischen kann zur Erlangung vorteilhafter Formkörpereigenschaften eingestellt werden. In bevorzugten Verfahren weist das in Schritt a) verpreßte teilchenförmige Vorgemisch eine Teilchengrößenverteilung auf, bei der weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 7,5 Gew.-% und insbesondere weniger als 5 Gew.-% der Teilchen größer als 1600 µm oder kleiner als 200 µm sind. Hierbei sind engere Teilchengrößenverteilungen weiter bevorzugt. Besonders vorteilhafte Verfahrensvarianten sind dabei dadurch gekennzeichnet, daß das in Schritt a) verpreßte teilchenförmige Vorgemisch eine Teilchengrößenverteilung aufweist, bei der mehr als 30 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 40 Gew.-% und insbesondere mehr als 50 Gew.-% der Teilchen eine Teilchengröße zwischen 600 und 1000 µm aufweisen.

Bei der Durchführung des Verfahrensschritts a) ist das erfindungsgemäße Verfahren nicht darauf beschränkt, daß lediglich ein teilchenförmiges Vorgemisch zu einem Muldenformkörper verpreßt wird. Vielmehr läßt sich der Verfahrensschritt a) auch dahingehend erweitern, daß man in an sich bekannter Weise mehrschichtige Formkörper herstellt, indem man zwei oder mehrere Vorgemische bereitet, die aufeinander verpreßt werden. Hierbei wird das zuerst eingefüllte Vorgemisch leicht vorverpreßt, um eine glatte und parallel zum Formkörperboden verlaufende Oberseite zu bekommen, und nach Einfüllen des zweiten Vorgemischs zum fertigen Formkörper endverpreßt. Bei drei- oder mehrschichtigen Form-

körpern erfolgt nach jeder Vorgemisch-Zugabe eine weitere Vorverpressung, bevor nach Zugabe des letzten Vorgemischs der Formkörper endverpreßt wird.

Aufgrund des zunehmenden technischen Aufwands sind in der Praxis maximal zweischichtige Formkörper bevorzugt. Bereits bei diesem Zwischenschritt im erfindungsgemäßen Verfahren können aus der Aufteilung bestimmter Inhaltsstoffe auf die einzelnen Schichten Vorteile erzielt werden.

So sind beispielsweise Verfahren bevorzugt, bei denen in Schritt a) zweischichtige Formkörper, die eine Mulde aufweisen, hergestellt werden, indem zwei unterschiedliche teilchenförmige Vorgemische aufeinander gepreßt werden, von denen eines ein oder mehrere Bleichmittel und das andere ein oder mehrere Enzyme enthält. Nicht nur diese Trennung von Bleichmittel und Enzymen kann Vorteile bringen, auch die Trennung von Bleichmitteln und optional einzusetzenden Bleichaktivatoren kann vorteilhaft sein, so daß erfindungsgemäße Verfahrensvarianten bevorzugt sind, bei denen in Schritt a) zweischichtige Formkörper, die eine Mulde aufweisen, hergestellt werden, indem zwei unterschiedliche teilchenförmige Vorgemische aufeinander gepreßt werden, von denen eines ein oder mehrere Bleichmittel und das andere ein oder mehrere Bleichaktivatoren enthält.

Zur Herstellung der Formkörper mit Mulde im Verfahrensschritt a) wird das Vorgemisch in einer sogenannten Matrize zwischen zwei Stempeln zu einem festen Komprimat verdichtet. Dieser Vorgang, der im folgenden kurz als Tablettierung bezeichnet wird, gliedert sich in vier Abschnitte: Dosierung, Verdichtung (elastische Verformung), plastische Verformung und Ausstoßen.

Zunächst wird das Vorgemisch in die Matrize eingebracht, wobei die Füllmenge und damit das Gewicht und die Form des entstehenden Formkörpers durch die Stellung des unteren Stempels und die Form des Preßwerkzeugs bestimmt werden. Die gleichbleibende Dosierung auch bei hohen Formkörperdurchsätzen wird vorzugsweise über eine volumetrische Dosierung des Vorgemischs erreicht. Im weiteren Verlauf der Tablettierung berührt der Oberstempel das Vorgemisch und senkt sich weiter in Richtung des Unterstempels ab. Bei

dieser Verdichtung werden die Partikel des Vorgemisches näher aneinander gedrückt, wobei das Hohlraumvolumen innerhalb der Füllung zwischen den Stempeln kontinuierlich abnimmt. Ab einer bestimmten Position des Oberstempels (und damit ab einem bestimmten Druck auf das Vorgemisch) beginnt die plastische Verformung, bei der die Partikel zusammenfließen und es zur Ausbildung des Formkörpers kommt. Je nach den physikalischen Eigenschaften des Vorgemisches wird auch ein Teil der Vorgemischpartikel zerdrückt und es kommt bei noch höheren Drücken zu einer Sinterung des Vorgemischs. Bei steigender Preßgeschwindigkeit, also hohen Durchsatzmengen, wird die Phase der elastischen Verformung immer weiter verkürzt, so daß die entstehenden Formkörper mehr oder minder große Hohlräume aufweisen können. Im letzten Schritt der Tablettierung wird der fertige Formkörper durch den Unterstempel aus der Matrize herausgedrückt und durch nachfolgende Transporteinrichtungen wegbefördert. Zu diesem Zeitpunkt ist lediglich das Gewicht des Formkörpers endgültig festgelegt, da die Preßlinge aufgrund physikalischer Prozesse (Rückdehnung, kristallographische Effekte, Abkühlung etc.) ihre Form und Größe noch ändern können.

Die Tablettierung erfolgt in handelsüblichen Tablettenpressen, die prinzipiell mit Einfach- oder Zweifachstempeln ausgerüstet sein können. Im letzteren Fall wird nicht nur der Oberstempel zum Druckaufbau verwendet, auch der Unterstempel bewegt sich während des Preßvorgangs auf den Oberstempel zu, während der Oberstempel nach unten drückt. Für kleine Produktionsmengen werden vorzugsweise Exzentertablettenpressen verwendet, bei denen der oder die Stempel an einer Exzentrerscheibe befestigt sind, die ihrerseits an einer Achse mit einer bestimmten Umlaufgeschwindigkeit montiert ist. Die Bewegung dieser Preßstempel ist mit der Arbeitsweise eines üblichen Viertaktmotors vergleichbar. Die Verpressung kann mit je einem Ober- und Unterstempel erfolgen, es können aber auch mehrere Stempel an einer Exzentrerscheibe befestigt sein, wobei die Anzahl der Matrizenbohrungen entsprechend erweitert ist. Die Durchsätze von Exzenterpressen variieren je nach Typ von einigen hundert bis maximal 3000 Tabletten pro Stunde.

Für größere Durchsätze wählt man Rundlauftablettenpressen, bei denen auf einem sogenannten Matrizentisch eine größere Anzahl von Matrizen kreisförmig angeordnet ist. Die Zahl der Matrizen variiert je nach Modell zwischen 6 und 55, wobei auch größere Matrizen

im Handel erhältlich sind. Jeder Matrize auf dem Matrizentisch ist ein Ober- und Unterstempel zugeordnet, wobei wiederum der Preßdruck aktiv nur durch den Ober- bzw. Unterstempel, aber auch durch beide Stempel aufgebaut werden kann. Der Matrizentisch und die Stempel bewegen sich um eine gemeinsame senkrecht stehende Achse, wobei die Stempel mit Hilfe schienenartiger Kurvenbahnen während des Umlaufs in die Positionen für Befüllung, Verdichtung, plastische Verformung und Ausstoß gebracht werden. An den Stellen, an denen eine besonders gravierende Anhebung bzw. Absenkung der Stempel erforderlich ist (Befüllen, Verdichten, Ausstoßen), werden diese Kurvenbahnen durch zusätzliche Niederdruckstücke, Niederzugschienen und Aushebebahnen unterstützt. Die Befüllung der Matrize erfolgt über eine starr angeordnete Zufuhreinrichtung, den sogenannten Füllschuh, der mit einem Vorratsbehälter für das Vorgemisch verbunden ist. Der Preßdruck auf das Vorgemisch ist über die Preßwege für Ober- und Unterstempel individuell einstellbar, wobei der Druckaufbau durch das Vorbeigehen der Stempelschaftköpfe an verstellbaren Druckrollen geschieht.

Rundlaufpressen können zur Erhöhung des Durchsatzes auch mit zwei Füllschuhen versehen werden, wobei zur Herstellung einer Tablette nur noch ein Halbkreis durchlaufen werden muß. Zur Herstellung zwei- und mehrschichtiger Formkörper werden mehrere Füllschuhe hintereinander angeordnet, ohne daß die leicht angepreßte erste Schicht vor der weiteren Befüllung ausgestoßen wird. Durch geeignete Prozeßführung sind auf diese Weise auch Mantel- und Punktabletten herstellbar, die einen zwiebelschalenartigen Aufbau haben, wobei im Falle der Punktabletten die Oberseite des Kerns bzw. der Kernschichten nicht überdeckt wird und somit sichtbar bleibt. Auch Rundlauftablettenpressen sind mit Einfach- oder Mehrfachwerkzeugen ausrüstbar, so daß beispielsweise ein äußerer Kreis mit 50 und ein innerer Kreis mit 35 Bohrungen gleichzeitig zum Verpressen benutzt werden. Die Durchsätze moderner Rundlauftablettenpressen betragen über eine Million Formkörper pro Stunde.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung für die Durchführung des Verfahrensschritts a) geeignete Tablettiermaschinen sind beispielsweise erhältlich bei den Firmen Apparatebau Holzwarth GbR, Asperg, Wilhelm Fette GmbH, Schwarzenbek, Hofer GmbH, Weil,

KILIAN, Köln, KOMAGE, Kell am See, KORSCH Pressen GmbH, Berlin, Mapag Maschinenbau AG, Bern (CH) sowie Courtoy N.V., Halle (BE/LU). Besonders geeignet ist beispielsweise die Hydraulische Doppeldruckpresse HPF 630 der Firma LAEIS, D.

Die Formkörper können dabei in vorbestimmter Raumform und vorbestimmter Größe gefertigt werden. Als Raumform kommen praktisch alle sinnvoll handhabbaren Ausgestaltungen in Betracht, beispielsweise also die Ausbildung als Tafel, die Stab- bzw. Barrenform, Würfel, Quader und entsprechende Raumelemente mit ebenen Seitenflächen sowie insbesondere zylinderförmige Ausgestaltungen mit kreisförmigem oder ovalem Querschnitt. Diese letzte Ausgestaltung erfaßt dabei die Darbietungsform von der Tablette bis zu kompakten Zylinderstücken mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser oberhalb 1.

Die Raumform einer anderen Ausführungsform der Formkörper ist in ihren Dimensionen der Einspülkammer von handelsüblichen Haushaltswaschmaschinen oder der Dosierkammer handelsüblicher Geschirrspülmaschinen angepaßt, so daß die Formkörper ohne Dosierhilfe direkt in die Einspülkammer eindosiert werden können, wo sie sich während des Einspülvorgangs auflösen, bzw. von wo aus sie während des Reinigungsvorgangs freigesetzt werden. Selbstverständlich ist aber auch ein Einsatz der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper über Dosierhilfen problemlos möglich.

Ein wesentliches Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, daß die Formkörper, die in Schritt a) hergestellt werden, eine Mulde aufweisen, welche in Schritt c) mit der in Schritt b) hergestellten Schmelzsuspension oder -emulsion befüllt wird. Diese Mulde kann die unterschiedlichsten geometrischen Ausgestaltungsformen aufweisen, wobei die Geometrie der Mulde unabhängig von der Geometrie der Formkörper ist. So sind beispielsweise runde Formkörper mit runden, ellipsenförmigen, drei-, vier-, fünf- oder mehreckigen Mulden denkbar. Die genannten Muldenformen können ebenso bei rechteckigen oder quadratischen Formkörpern verwirklicht werden, wobei die Ecken der Formkörper abgerundet sein können.

Auch die Seitenwände der Mulde können unterschiedlich verlaufen – denkbar sind hier sämtliche Übergangsformen von der vertikalen Seitenwand bis hin zu flacher verlaufenden Geraden oder kurvenförmig ausgestalteten Muldenwänden. Besonders geeignete Muldengeometrien sind in der älteren deutschen Patentanmeldung 198 22 973.9 (Henkel) beschrieben. Die in dieser Schrift offenbarten geometrischen Faktoren gelten bevorzugt auch für die im Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Muldenformkörper.

Nach dem Verpressen weisen die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eine hohe Stabilität auf. Die Bruchfestigkeit zylinderförmiger Formkörper kann über die Meßgröße der diametralen Bruchbeanspruchung erfaßt werden. Diese ist bestimmbar nach

$$\sigma = \frac{2P}{\pi Dt}$$

Hierin steht σ für die diametrale Bruchbeanspruchung (diametral fracture stress, DFS) in Pa, P ist die Kraft in N, die zu dem auf den Formkörper ausgeübten Druck führt, der den Bruch des Formkörpers verursacht, D ist der Formkörperdurchmesser in Meter und t ist die Höhe der Formkörper.

Verfahrensschritt b):

Im Verfahrensschritt b) wird eine Schmelzsuspension oder -emulsion aus einer Hüllsubstanz, die einen Schmelzpunkt oberhalb von 30°C aufweist und einem oder mehreren in ihr dispergierten oder suspendierten Aktivstoff(en) hergestellt. Als Aktivstoff(e) eignen sich dabei prinzipiell alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Inhaltsstoffe, insbesondere die bereits weiter oben als optionale Inhaltsstoffe des zu verpressenden Vorgemischs genannten und ausführlich beschriebenen Inhaltsstoffe. Besonders bevorzugte Aktivstoffe werden weiter unten nochmals gesondert beschrieben.

Hüllsubstanzen:

An die Hüllsubstanzen, die die "Basis" der in Schritt b) hergestellten Schmelzsuspension bzw. -emulsion bilden, werden verschiedene Anforderungen gestellt, die zum einen das Schmelz- beziehungsweise Erstarrungsverhalten, zum anderen jedoch auch die Materialeigenschaften der Umhüllung im erstarrten Bereich bei Umgebungstemperatur betreffen. Da die Umhüllung die darin eingeschlossenen Aktivstoffe bei Transport oder Lagerung dauerhaft gegen Umgebungseinflüsse schützen soll, muß sie eine hohe Stabilität gegenüber beispielsweise bei Verpackung oder Transport auftretenden Stoßbelastungen aufweisen. Die Umhüllung sollte also entweder zumindest teilweise elastische oder zumindest plastische Eigenschaften aufweisen, um auf eine auftretende Stoßbelastung durch elastische oder plastische Verformung zu reagieren und nicht zu zerbrechen. Die Umhüllung sollte einen Schmelzbereich (Erstarrungsbereich) in einem solchen Temperaturbereich aufweisen, bei dem die zu umhüllenden Aktivstoffe keiner zu hohen thermischen Belastung ausgesetzt werden. Andererseits muß der Schmelzbereich jedoch ausreichend hoch sein, um bei zumindest leicht erhöhter Temperatur noch einen wirksamen Schutz für die eingeschlossenen Aktivstoffe zu bieten. Erfindungsgemäß weisen die Hüllsubstanzen einen Schmelzpunkt über 30°C auf.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Hüllsubstanz keinen scharf definierten Schmelzpunkt zeigt, wie er üblicherweise bei reinen, kristallinen Substanzen auftritt, sondern einen unter Umständen mehrere Grad Celsius umfassenden Schmelzbereich aufweist.

Die Hüllsubstanz weist vorzugsweise einen Schmelzbereich auf, der zwischen etwa 45°C und etwa 75°C liegt. Das heißt im vorliegenden Fall, daß der Schmelzbereich innerhalb des angegebenen Temperaturintervalls auftritt und bezeichnet nicht die Breite des Schmelzbereichs. Vorzugsweise beträgt die Breite des Schmelzbereichs wenigstens 1°C, vorzugsweise etwa 2 bis etwa 3°C.

Die oben genannten Eigenschaften werden in der Regel von sogenannten Wachsen erfüllt. Unter "Wachsen" wird eine Reihe natürlicher oder künstlich gewonnener Stoffe verstanden, die in der Regel über 40°C ohne Zersetzung schmelzen und schon wenig oberhalb des

Schmelzpunktes verhältnismäßig niedrigviskos und nicht fadenziehend sind. Sie weisen eine stark temperaturabhängige Konsistenz und Löslichkeit auf.

Nach ihrer Herkunft teilt man die Wachse in drei Gruppen ein, die natürlichen Wachse, chemisch modifizierte Wachse und die synthetischen Wachse.

Zu den natürlichen Wachsen zählen beispielsweise pflanzliche Wachse wie Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reiskeimölwachs, Zuckerrohrwachs, Ouricurywachs, oder Montanwachs, tierische Wachse wie Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin (Wollwachs), oder Bürzelfett, Mineralwachse wie Ceresin oder Ozokerit (Erdwachs), oder petrochemische Wachse wie Petrolatum, Paraffinwachse oder Mikrowachse.

Zu den chemisch modifizierten Wachsen zählen beispielsweise Hartwachse wie Montanesterwachse, Sassolwachse oder hydrierte Jojobawachse.

Unter synthetischen Wachsen werden in der Regel Polyalkylenwachse oder Polyalkylenglycolwachse verstanden. Als Hüllmaterialien einsetzbar sind auch Verbindungen aus anderen Stoffklassen, die die genannten Erfordernisse hinsichtlich des Erweichungspunkts erfüllen. Als geeignete synthetische Verbindungen haben sich beispielsweise höhere Ester der Phthalsäure, insbesondere Dicyclohexylphthalat, das kommerziell unter dem Namen Unimoll® 66 (Bayer AG) erhältlich ist, erwiesen. Geeignet sind auch synthetisch hergestellte Wachse aus niederen Carbonsäuren und Fettalkoholen, beispielsweise Dimyristyl Tartrat, das unter dem Namen Cosmacol® ETLP (Condea) erhältlich ist. Umgekehrt sind auch synthetische oder teilsynthetische Ester aus niederen Alkoholen mit Fettsäuren aus nativen Quellen einsetzbar. In diese Stoffklasse fällt beispielsweise das Tegin® 90 (Goldschmidt), ein Glycerinmonostearat-palmitat. Auch Schellack, beispielsweise Schellack-KPS-Dreiring-SP (Kalkhoff GmbH) ist erfindungsgemäß als Hüllmaterial einsetzbar.

Ebenfalls zu den Wachsen im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden beispielsweise die sogenannten Wachsalkohole gerechnet. Wachsalkohole sind höhermolekulare, wasserunlösliche Fettalkohole mit in der Regel etwa 22 bis 40 Kohlenstoffatomen. Die Wachsalkohole kommen beispielsweise in Form von Wachsestern höhermolekularer Fettsäuren (Wachssäuren) als Hauptbestandteil vieler natürlicher Wachse vor. Beispiele für Wachsalkohole sind Lignocerylalkohol (1-Tetracosanol), Cetylalkohol, Myristylalkohol oder Melissylalkohol. Die Umhüllung der erfindungsgemäß umhüllten Feststoffpartikel kann gegebenenfalls auch Wollwachsalkohole enthalten, worunter man Triterpenoid- und Steroidalkohole, beispielsweise Lanolin, versteht, das beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Argowax® (Pamentier & Co) erhältlich ist. Ebenfalls zumindest anteilig als Bestandteil der Umhüllung einsetzbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Fettsäureglycerinester oder Fettsäurealkanolamide aber gegebenenfalls auch wasserunlösliche oder nur wenig wasserlösliche Polyalkylenglycolverbindungen.

Bevorzugt enthält die beim erfindungsgemäßen Verfahrensschritt b) verwendete Hülsubstanz im überwiegenden Anteil Paraffinwachs. Das heißt, daß wenigstens 50 Gew.-% der Umhüllung, vorzugsweise mehr, aus Paraffinwachs bestehen. Besonders geeignet sind Paraffinwachsgehalte in der Umhüllung von etwa 60 Gew.-%, etwa 70 Gew.-% oder etwa 80 Gew.-%, wobei noch höhere Anteile von beispielsweise mehr als 90 Gew.-% besonders bevorzugt sind. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung besteht die Umhüllung ausschließlich aus Paraffinwachs.

Paraffinwachse weisen gegenüber den anderen genannten, natürlichen Wachsen im Rahmen der vorliegenden Erfindung den Vorteil auf, daß in einer alkalischen Reinigungsumgebung keine Hydrolyse der Wachse stattfindet (wie sie beispielsweise bei den Wachsestern zu erwarten ist), da Paraffinwachs keine hydrolysierbaren Gruppen enthält.

Paraffinwachse bestehen hauptsächlich aus Alkanen, sowie niedrigen Anteilen an Iso- und Cycloalkanen. Das erfindungsgemäß einzusetzende Paraffin weist bevorzugt im wesentlichen keine Bestandteile mit einem Schmelzpunkt von mehr als 70°C, besonders bevorzugt von

mehr als 60°C auf. Anteile hochschmelzender Alkane im Paraffin können bei Unterschreitung dieser Schmelztemperatur in der Reinigungsmittelflotte nicht erwünschte Wachsrückstände auf den zu reinigenden Oberflächen oder dem zu reinigenden Gut hinterlassen. Solche Wachsrückstände führen in der Regel zu einem unschönen Aussehen der gereinigten Oberfläche und sollten daher vermieden werden.

Die im erfindungsgemäßen Schritt b) eingesetzte Hüllsubstanz enthält bevorzugt mindestens ein Paraffinwachs mit einem Schmelzpunkt von etwa 50°C bis etwa 55°C.

Vorzugsweise ist der Gehalt des eingesetzten Paraffinwachses an bei Umgebungstemperatur (in der Regel etwa 10 bis etwa 30°C) festen Alkanen, Isoalkanen und Cycloalkanen möglichst hoch. Je mehr feste Wachsbestandteile in einem Wachs bei Raumtemperatur vorhanden sind, desto brauchbarer ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung. Mit zunehmenden Anteil an festen Wachsbestandteilen steigt die Belastbarkeit der Umhüllung gegenüber Stößen oder Reibung an anderen Oberflächen an, was zu einem länger anhaltenden Schutz der umhüllten Aktivstoffe führt. Hohe Anteile an Ölen oder flüssigen Wachsbestandteilen können zu einer Schwächung der Umhüllung führen, wodurch Poren geöffnet werden und die umhüllten Aktivstoffe den Eingangs genannten Umgebungseinflüssen ausgesetzt werden.

Die Umhüllung kann neben Paraffin als Hauptbestandteil noch eine oder mehrere der oben genannten Wachse oder wachsartigen Substanzen enthalten. Grundsätzlich sollte das die Umhüllung bildende Gemisch so beschaffen sein, daß die Umhüllung wenigstens weitgehend wasserunlöslich ist. Die Löslichkeit in Wasser sollte bei einer Temperatur von etwa 30°C etwa 10 mg/l nicht übersteigen und vorzugsweise unterhalb 5 mg/l liegen.

In jedem Fall sollte die Umhüllung jedoch eine möglichst geringe Wasserlöslichkeit, auch in Wasser mit erhöhter Temperatur, aufweisen, um eine temperaturunabhängige Freisetzung der umhüllten Aktivsubstanzen möglichst weitgehend zu vermeiden.

Das vorstehend beschriebene Prinzip dient der verzögerten Freisetzung von Inhaltsstoffen (den Aktivsubstanzen in der Schmelzsuspension bzw. -emulsion) zu einem bestimmten Zeitpunkt im Reinigungsgang und läßt sich besonders vorteilhaft anwenden, wenn im Hauptspülgang mit niedrigerer Temperatur (beispielsweise 55 °C) gespült wird, so daß die Aktivsubstanz aus der Schmelzeinbettung erst im Klarspülgang bei höheren Temperaturen (ca. 70 °C) freigesetzt wird.

Das genannte Prinzip läßt sich aber auch dahingehend umkehren, daß der bzw. die Aktivstoffe aus der Umhüllung nicht verzögert, sondern beschleunigt freigesetzt werden. Dies läßt sich im erfindungsgemäßen Verfahren in einfacher Weise dadurch erreichen, daß als Hüllsubstanzen nicht Löseverzögerer, sondern Lösebeschleuniger eingesetzt werden, so daß sich die im Formkörper erstarrte Schmelzsuspension bzw. -emulsion nicht langsamer löst als der verpreßte Formkörper, sondern schneller. Im Gegensatz zu den vorstehend beschriebenen schlecht wasserlöslichen Löseverzögerern, sind bevorzugte Lösebeschleuniger gut wasserlöslich. Die Wasserlöslichkeit der Lösebeschleuniger kann durch bestimmte Zusätze noch deutlich gesteigert werden, beispielsweise durch Inkorporation von leicht löslichen Salzen oder Brausesystemen. Solche lösebeschleunigten Hüllsubstanzen (mit oder ohne Zusätze von weiteren Löslichkeitsverbesserern) führen zu einer schnellen Freisetzung der umschlossenen Aktivsubstanzen zu Beginn des Reinigungsgangs.

Als Lösebeschleuniger, also Hüllsubstanzen für die beschleunigte Freisetzung der Aktivsubstanzen aus dem in den Formkörper eingegossenen Kern, eignen sich insbesondere die vorstehend erwähnten synthetischen Wachse aus der Gruppe der Polyethylenglycole und Polypropylenglycole.

Erfindungsgemäß einsetzbare Polyethylenglycole (Kurzzeichen PEG) sind dabei Polymere des Ethylenglycols, die der allgemeinen Formel III

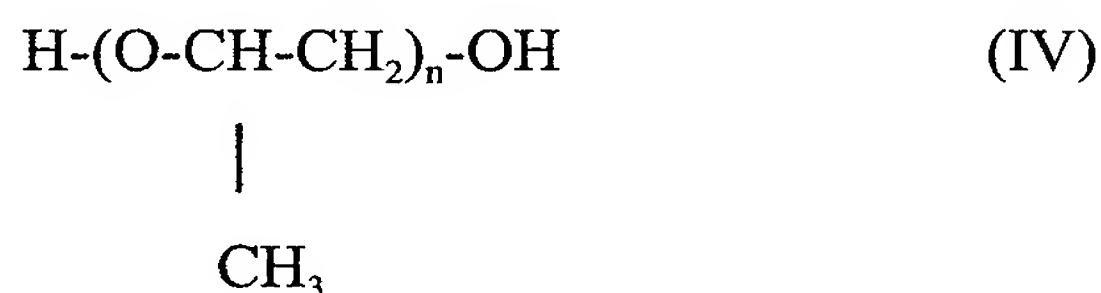


genügen, wobei n Werte zwischen 1 (Ethylenglycol) und über 100.000 annehmen kann. Maßgeblich bei der Bewertung, ob ein Polyethylenglycol erfindungsgemäß einsetzbar ist, ist dabei der Aggregatzustand des PEG bei, d.h. der Schmelzpunkt des PEG muß oberhalb von 30 °C liegen, so daß das Monomer (Ethylenglycol) sowie die niederen Oligomere mit $n = 2$ bis ca. 16 nicht einsetzbar sind, da sie einen Schmelzpunkt unterhalb von 30°C aufweisen. Die Polyethylenglycole mit höheren Molmassen sind polymolekular, d.h. sie bestehen aus Kollektiven von Makromolekülen mit unterschiedlichen Molmassen. Für Polyethylenglycole existieren verschiedene Nomenklaturen, die zu Verwirrungen führen können. Technisch gebräuchlich ist die Angabe des mittleren relativen Molgewichts im Anschluß an die Angabe „PEG“, so daß „PEG 200“ ein Polyethylenglycol mit einer relativen Molmasse von ca. 190 bis ca. 210 charakterisiert. Nach dieser Nomenklatur sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung die technisch gebräuchlichen Polyethylenglycole PEG 1550, PEG 3000, PEG 4000 und PEG 6000 bevorzugt einsetzbar.

Für kosmetische Inhaltsstoffe wird eine andere Nomenklatur verwendet, in der das Kurzzeichen PEG mit einem Bindestrich versehen wird und direkt an den Bindestrich eine Zahl folgt, die der Zahl n in der oben genannten Formel III entspricht. Nach dieser Nomenklatur (sogenannte INCI-Nomenklatur, CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5th Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997) sind erfindungsgemäß beispielsweise PEG-32, PEG-40, PEG-55, PEG-60, PEG-75, PEG-100, PEG-150 und PEG-180 erfindungsgemäß bevorzugt einsetzbar.

Kommerziell erhältlich sind Polyethylenglycole beispielsweise unter den Handelsnamen Carbowax® PEG 540 (Union Carbide), Emkapol® 6000 (ICI Americas), Lipoxol® 3000 MED (HÜLS America), Polyglycol® E-3350 (Dow Chemical), Lutrol® E4000 (BASF) sowie den entsprechenden Handelsnamen mit höheren Zahlen.

Erfindungsgemäß einsetzbare Polypropylenglycole (Kurzzeichen PPG) sind Polymere des Propylenglycols, die der allgemeinen Formel IV



genügen, wobei n Werte zwischen 1 (Propylenglycol) und ca. 1000 annehmen kann. Ähnlich wie bei den vorstehend beschriebenen PEG kommt es bei der Bewertung, ob ein Polypropylenglycol erfindungsgemäß einsetzbar ist, auf den Aggregatzustand des PPG an, d.h. der Schmelzpunkt des PPG muß oberhalb von 30 °C liegen, so daß das Monomer (Propylenglycol) sowie die niederen Oligomere mit $n = 2$ bis ca. 15 nicht einsetzbar sind, da sie einen Schmelzpunkt unterhalb von 30°C aufweisen.

Neben den bevorzugt als lösebeschleunigten Hüllsubstanzen einsetzbaren PEG und PPG sind selbstverständlich auch andere Stoffe einsetzbar, sofern sie eine genügend hohe Wasserlöslichkeit besitzen und einen Schmelzpunkt oberhalb von 30 °C aufweisen.

Die in Verfahrensschritt b) hergestellte Schmelzsuspension bzw. -emulsion kann variierende Mengen an Hüllsubstanz, Hilfsstoffen und zu umhüllender Aktivsubstanz enthalten. In bevorzugten Verfahren macht die Hüllsubstanz 20 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% und insbesondere 40 bis 50 Gew.-% der in Schritt b) hergestellten Schmelzsuspension oder -emulsion aus.

Aktivstoff(e):

Die in die Schmelzsuspension bzw. -emulsion einzuarbeitenden Aktivstoffe können bei der Verarbeitungstemperatur sowohl in fester als auch in flüssiger Form vorliegen, solange die Schmelzsuspension bzw. -emulsion unterhalb ihres Schmelzpunktes bzw. Erstarrungsbereichs in fester Form vorliegt, um die Mulde dauerhaft auszufüllen.

Die in der Schmelzsuspension bzw. -emulsion enthaltenen Aktivstoffe erfüllen im erfindungsgemäß hergestellten Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bestimmte Aufgaben. Durch die Trennung bestimmter Substanzen oder durch die zeitlich beschleunigte oder verzögerte Freisetzung zusätzlicher Substanzen kann dadurch die Wasch- oder Reinigungsleistung verbessert werden. Aktivstoffe, die bevorzugt in die Schmelzsuspension

bzw. -emulsion eingearbeitet werden, sind daher solche Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, die entscheidend am Wasch- bzw. Reinigungsprozeß beteiligt sind.

In bevorzugten Verfahren sind daher der bzw. die Aktivstoff(e) in der in Schritt b) hergestellten Schmelzsuspension oder -emulsion ausgewählt aus der Gruppe der Enzyme, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Tenside, Korrosionsinhibitoren, Belagsinhibitoren, Co-builder und/oder Duftstoffe.

Durch das Einarbeiten von Tensiden in aufgeschmolzenes Hüllmaterial läßt sich eine Schmelzsuspension bzw. -emulsion herstellen, welche im fertigen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper zu einem vorherbestimmbaren Zeitpunkt zusätzliche waschaktive Substanz bereitstellt. Beispielsweise lassen sich auf diese Weise nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Formkörper für das maschinelle Geschirrspülen herstellen, die das zusätzliche Tensid erst bei Temperaturen freisetzen, welche haushaltsübliche Geschirrspülmaschinen erst im Klarspülgang erreichen. Auf diese Weise steht im Klarspülgang zusätzlich Tensid zur Verfügung, welches das Ablaufen des Wassers beschleunigt und so Flecken am Spülgut wirkungsvoll verhindert. Bei geeigneter Menge an erstarrter Schmelzsuspension bzw. -emulsion in den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formkörpern kann so auf die Verwendung heute üblicher zusätzlicher Klarspülmittel verzichtet werden. Statt der getrennten Dosierung und Abmessung zweier Produkte ist so nur eine problemlose Zugabe eines Formkörpers erforderlich, was Zeit, Mühe und Kosten spart.

In bevorzugten Verfahren ist/sind daher der bzw. die Aktivstoff(e) in der in Schritt b) hergestellten Schmelzsuspension oder -emulsion ausgewählt aus der Gruppe der nichtionischen Tenside, insbesondere der alkoxylierten Alkohole. Diese Substanzen wurden weiter oben ausführlich beschrieben.

Eine weitere Klasse von Aktivsubstanzen, die sich mit besonderem Vorteil in die Schmelzsuspension bzw. -emulsion einarbeiten lassen, sind Bleichmittel. Hierbei können Wasch- und Reinigungsmittelformkörper hergestellt werden, die das Bleichmittel erst beim Erreichen bestimmter Temperaturen freisetzen, beispielsweise Waschmitteltabletten, die im

Vorspülgang enzymatisch reinigen und erst im Hauptspülgang das Bleichmittel freisetzen. Auch Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen sind so herstellbar, die im Klarspülgang zusätzliches Bleichmittel freisetzen und so schwierige Flecken, beispielsweise Teeflecken wirkungsvoller entfernen.

In bevorzugten Verfahren ist/sind daher der bzw. die Aktivstoff(e) in der in Schritt b) hergestellten Schmelzsuspension oder -emulsion ausgewählt sind aus der Gruppe der Sauerstoff- oder Halogen-Bleichmittel, insbesondere der Chlorbleichmittel. Auch diese Substanzen sind weiter oben ausführlich beschrieben.

Eine weitere Klasse von Verbindungen, die bevorzugt als Aktivsubstanzen in der Schmelzsuspension bzw, -emulsion eingesetzt werden können, sind die Bleichaktivatoren. Bekannte Bleichaktivatoren sind Verbindungen, die eine oder mehrere N- bzw. O-Acylgruppen enthalten, wie Substanzen aus der Klasse der Anhydride, der Ester, der Imide und der acylierten Imidazole oder Oxime. Beispiele sind Tetraacetylethylendiamin TAED, Tetraacetyl-methylendiamin TAMd und Tetraacetylhexylendiamin TAHD, aber auch Pentaacetylglucose PAG, 1,5-Diacetyl-2,2-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin DADHT und Isatosäureanhydrid ISA.

Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetyl-glykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran, n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), und die aus den deutschen Patentanmeldungen **DE 196 16 693** und

DE 196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam. Hydrophil substituierte Acylacetale und Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Formkörper eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Bevorzugt werden Bleichaktivatoren aus der Gruppe der mehrfach acylierte Alkylen-diamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), vorzugsweise in Mengen bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, besonders 2 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt.

Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans, des Mangansulfats werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt. Aber in spezielle Fällen kann auch mehr Bleichaktivator eingesetzt werden.

Als Aktivsubstanzen lassen sich auch Duftstoffe in die Schmelzsuspension bzw. -emulsion einarbeiten. Sämtliche weiter oben ausführlich beschriebenen Duftstoffe können dabei als Aktivsubstanz verwendet werden. Bei Einarbeitung von Duftstoffen in die Schmelzsuspension bzw. -emulsion resultieren Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die das gesamte oder einen Teil des Parfüms zeitverzögert freisetzen. Auf diese Weise sind nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beispielsweise Formkörper für das maschinelle Geschirrspülen herstellbar, bei denen der Verbraucher auch nach beendeter Geschirreinigung beim Öffnen der Maschine die Parfümnote erlebt. Auf diese Weise kann der unerwünschte "Alkaligeruch", der vielen maschinellen Geschirrspülmitteln anhaftet, beseitigt werden.

Auch Korrosionsinhibitoren lassen sich als Aktivstoff in die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Formkörper einbringen, wobei auf die dem Fachmann geläufigen Substanzen zurückgegriffen werden kann. Als Belagsinhibitor hat sich beispielsweise eine Kombination aus Enzym (z.B. Lipase) und Kalkseifendispergiermittel bewährt.

Unabhängig von der Substanzklasse, die als Aktivstoff eingesetzt wird, machen der bzw. die Aktivstoff(e) üblicherweise 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 45 Gew.-% und insbesondere 20 bis 40 Gew.-% der in Schritt b) hergestellten Schmelzsuspension oder -emulsion aus.

Hilfsstoffe:

Bei außergewöhnlich niedrigen Temperaturen, beispielsweise bei Temperaturen unter 0°C, kann die Umhüllung bei Stoßbelastung oder Reibung zerbrechen. Um die Stabilität bei solchen niedrigen Temperaturen zu verbessern, können der Umhüllung gegebenenfalls Additive zugemischt werden. Geeignete Additive müssen sich vollständig mit dem geschmolzenen Wachs vermischen lassen, dürfen den Schmelzbereich der Hüllsubstanzen nicht signifikant ändern, müssen die Elastizität der Umhüllung bei tiefen Temperaturen verbessern, dürfen die Durchlässigkeit der Umhüllung gegenüber Wasser oder Feuchtigkeit im allgemeinen nicht erhöhen und dürfen die Viskosität der Schmelze des Hüllmaterials nicht soweit erhöhen, daß eine Verarbeitung erschwert oder gar unmöglich wird. Geeignete Additive, welche die Sprödigkeit einer im wesentlichen aus Paraffin bestehenden Umhüllung bei tiefen Tempe-

raturen herabsetzen, sind beispielsweise EVA-Copolymere, hydrierte Harzsäuremethylester, Polyethylen oder Copolymere aus Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Ein weiteres zweckmäßiges Additiv bei der Verwendung von Paraffin als Umhüllung ist der Zusatz einer geringen Menge eines Tensids, beispielsweise eines C_{12-18} -Fettalkoholsulfats. Dieser Zusatz bewirkt eine bessere Benetzung des einzubettenden Materials durch die Umhüllung. Vorteilhaft ist ein Zusatz des Additivs in einer Menge von etwa < 5 Gew.-%, bevorzugt < 2 Gew.-%, bezogen auf die Hüllsubstanz. Der Zusatz eines Additivs kann in vielen Fällen dazu führen, daß auch Aktivsubstanzen umhüllt werden können, die ohne Additivzusatz in der Regel nach dem Schmelzen des Umhüllungsmaterials einen zähen, plastischen Körper aus Paraffin und teilgelöster Aktivsubstanz bilden.

Es kann im erfindungsgemäßen Verfahrensschritt b) von Vorteil sein, der Hüllsubstanz weitere Additive hinzuzufügen, um beispielsweise ein frühzeitiges Absetzen der zu umhüllenden Aktivstoffe während des Erkaltes zu verhindern. Die hierzu einsetzbaren Antiabsetzmittel, die auch als Schwebemittel bezeichnet werden, sind aus dem Stand der Technik, beispielsweise aus der Lack- und Druckfarbenherstellung, bekannt. Um beim Übergang vom plastischen Erstarrungsbereich zum Feststoff Sedimentationserscheinungen und Konzentrationsgefälle der zu umhüllenden Substanzen zu vermeiden, bieten sich beispielsweise grenzflächenaktive Substanzen, in Lösungsmitteln dispergierte Wachse, Montmorillonite, organisch modifizierte Bentonite, (hydrierte) Ricinusölderivate, Sojalecithin, Ethylcellulose, niedermolekulare Polyamide, Metallstearate, Calciumseifen oder hydrophobierte Kieselsäuren an. Weitere Stoffe, die die genannten Effekte bewirken, stammen aus den Gruppen der Antiausschwimmittel und der Thixotropiermittel und können chemisch als Silikonöle (Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, Polyether-modifizierte Methylalkylpolysiloxane), oligomere Titanate und Silane, Polyamine, Salze aus langkettigen Polyaminen und Polycarbonsäuren, Amin/Amid-funktionelle Polyester bzw. Amin/Amid-funktionelle Polyacrylate bezeichnet werden.

Zusatzmittel aus den genannten Stoffklassen sind kommerziell in ausgesprochener Vielfalt erhältlich. Handelsprodukte, die im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens vorteilhaft

als Additiv zugesetzt werden können, sind beispielsweise Aerosil® 200 (pyrogene Kieselsäure, Degussa), Bentone® SD-1, SD-2, 34, 52 und 57 (Bentonit, Rheox), Bentone® SD-3, 27 und 38 (Hectorit, Rheox), Tixogel® EZ 100 oder VP-A (organisch modifizierter Smectit, Südchemie), Tixogel® VG, VP und VZ (mit QAV beladener Montmorillonit, Südchemie), Disperbyk® 161 (Blockcopolymer, Byk-Chemie), Borchigen® ND (sulfogruppenfreier Ionenaustauscher, Borchers), Ser-Ad® FA 601 (Servo), Solsperse® (aromatisches Ethoxylat, ICI), Surfynol®-Typen (Air Products), Tamol®- und Triton®-Typen (Rohm&Haas), Texaphor® 963, 3241 und 3250 (Polymere, Henkel), Rilanit®-Typen (Henkel), Thixcin® E und R (Ricinusöl-Derivate, Rheox), Thixatrol® ST und GST (Ricinusöl-Derivate, Rheox), Thixatrol® SR, SR 100, TSR und TSR 100 (Polyamid-Polymere, Rheox), Thixatrol® 289 (Polyetsre-Polymer, Rheox) sowie die unterschiedlichen M-P-A®-Typen X, 60-X, 1078-X, 2000-X und 60-MS (organische Verbindungen, Rheox).

Die genannten Hilfsmittel können im erfindungsgemäßen Verfahren je nach Umhüllungsmaterial und zu umhüllenden Material in variierenden Mengen eingesetzt werden. Übliche Einsatzkonzentrationen für die vorstehend genannten Antiabsetz-, Antiausschwimm-, Thioxotropier- und Dispergiermittel liegen im Bereich von 0,5 bis 8,0 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1,0 und 5,0 Gew.-%, und besonders bevorzugt zwischen 1,5 und 3,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Schmelzsuspension bzw. -emulsion.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind daher Verfahren bevorzugt, bei denen die in Schritt b) hergestellte Schmelzsuspension oder -emulsion weitere Hilfsstoffe aus der Gruppe der Antiabsetzmittel, Schwebemittel, Antiausschwimmittel, Thixotropiermittel und Dispergierhilfsmittel in Mengen von 0,5 bis 8,0 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1,0 und 5,0 Gew.-%, und besonders bevorzugt zwischen 1,5 und 3,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Schmelzsuspension oder -emulsion, enthält.

Insbesondere bei der Herstellung von Schmelzsuspensionen bzw. -emulsionen, die Aktivstoffe enthalten, welche bei der Verarbeitungstemperatur flüssig sind, ist der Einsatz spezieller Emulgatoren vorteilhaft. Es hat sich gezeigt, daß insbesondere Emulgatoren aus der

Gruppe der Fettalkohole, Fettsäuren, Polyglycerinester und der Polyoxyalkylensiloxane äußerst gut geeignet sind.

Unter Fettalkoholen werden dabei die aus nativen Fetten bzw. Ölen über die entsprechenden Fettsäuren (siehe unten) erhältlichen Alkohole mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen verstanden. Diese Alkohole können je nach der Herkunft des Fetts bzw. Öls, aus dem sie gewonnen werden, in der Alkylkette substituiert oder stellenweise ungesättigt sein.

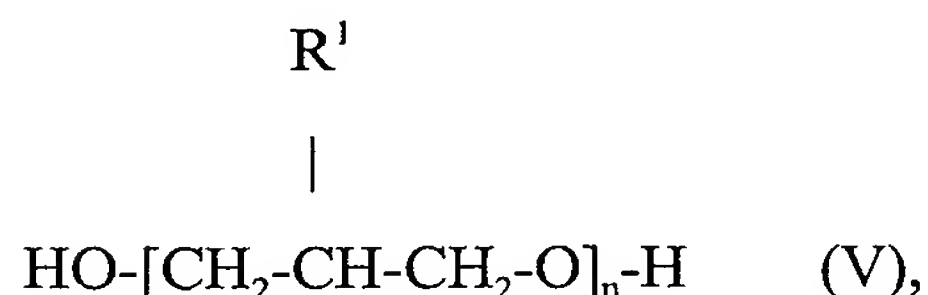
Als Emulgatoren werden im erfindungsgemäßen Verfahrensschritt b) als Emulgator(en) daher bevorzugt C_{6-22} -Fettalkohole, vorzugsweise C_{8-22} -Fettalkohole und insbesondere C_{12-18} -Fettalkohole unter besonderer Bevorzugung der C_{16-18} -Fettalkohole, eingesetzt.

Als Emulgatoren können auch sämtliche aus pflanzlichen oder tierischen Ölen und Fetten gewonnenen Fettsäuren verwendet werden. Die Fettsäuren können unabhängig von ihrem Aggregatzustand gesättigt oder ein- bis mehrfach ungesättigt sein. Auch bei den ungesättigten Fettsäuren sind die bei Raumtemperatur festen Spezies gegenüber den flüssigen bzw. pastösen bevorzugt. Selbstverständlich können nicht nur "reine" Fettsäuren eingesetzt werden, sondern auch die bei der Spaltung aus Fetten und Ölen gewonnenen technischen Fettsäuregemische, wobei diese Gemische aus ökonomischer Sicht wiederum deutlich bevorzugt sind.

So lassen sich als Emulgatoren im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispielsweise einzelne Spezies oder Gemische folgender Säuren einsetzen: Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Octadecan-12-ol-säure, Arachinsäure, Behensäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, Melissinsäure, 10-Undecensäure, Petroselinsäure, Petroselaidinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Ricinolsäure, Linolaidinsäure, α - und β -Eläosterainsäure, Gadoleinsäure, Erucasäure, Brassidinsäure. Selbstverständlich sind auch die Fettsäuren mit ungerader Anzahl von C-Atomen einsetzbar, beispielsweise Undecensäure, Tridecensäure, Pentadecensäure, Heptadecensäure, Nonadecensäure, Heneicosensäure, Tricosensäure, Pentacosensäure, Heptacosensäure.

In bevorzugten Verfahrensschritten b) werden als Emulgator(en) C₆₋₂₂-Fettsäuren, vorzugsweise C₈₋₂₂-Fettsäuren und insbesondere C₁₂₋₁₈-Fettsäuren unter besonderer Bevorzugung der C₁₆₋₁₈-Fettsäuren, eingesetzt.

Besonders bevorzugte Emulgatoren sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Polyglycerinester, insbesondere Ester von Fettsäuren mit Polyglycerinen. Diese bevorzugten Polyglycerinester lassen sich durch die allgemeine Formel V beschreiben

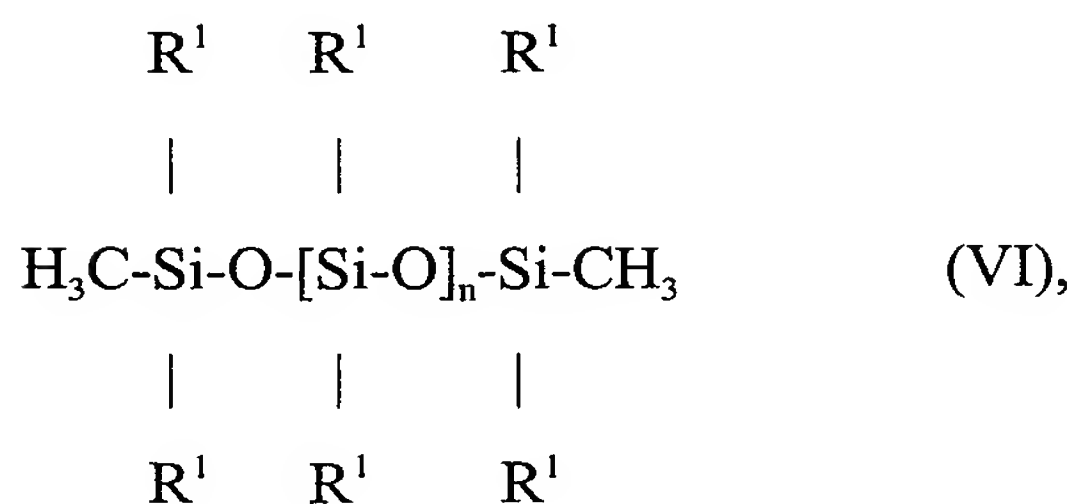


in der R¹ in jeder Glycerineinheit unabhängig voneinander für H oder einen Fettacylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, und n für eine Zahl zwischen 2 und 15, vorzugsweise zwischen 3 und 10, steht.

Diese Polyglycerinester sind insbesondere mit den Polymerisationsgraden n = 2, 3, 4, 6 und 10 bekannt und kommerziell verfügbar. Da Stoffe der genannten Art auch in kosmetischen Formulierungen weite Verbreitung finden, sind etliche dieser Substanzen auch in der INCI-Nomenklatur klassifiziert (CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5th Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997). Dieses kosmetische Standardwerk beinhaltet beispielsweise Informationen zu den Stichworten POLYGLYCERYL-3-BEESWAX, POLYGLYCERYL-3-CETYL ETHER, POLYGLYCERYL-4-COCOATE, POLYGLYCERYL-10-DECALINOLEATE, POLYGLYCERYL-10-DECAOLEATE, POLYGLYCERYL-10-DECASTEARATE, POLYGLYCERYL-2-DIISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-3-DIISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-10-DIISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-2-DIOLEATE, POLYGLYCERYL-3-DIOLEATE, POLYGLYCERYL-6-DIOLEATE, POLYGLYCERYL-10-DIOLEATE, POLYGLYCERYL-3-DISTEARATE, POLYGLYCERYL-6-DISTEARATE, POLYGLYCERYL-10-DISTEARATE, POLYGLYCERYL-10-HEPTAOLEATE, POLYGLYCERYL-12-HYDROXYSTEARATE, POLYGLYCERYL-

10-HEPTASTEARATE, POLYGLYCERYL-6-HEXAOLEATE, POLYGLYCERYL-2-ISOSTEARATE, POLY-GLYCERYL-4-ISOSTEARATE, POLY-GLYCERYL-6-ISOSTEARATE, POLY-GLYCERYL-10-LAURATE, POLY-GLYCERYLMETHACRYLATE, POLYGLYCERYL-10-MYRISTATE, POLYGLYCERYL-2-OLEATE, POLYGLYCERYL-3-OLEATE, POLYGLYCERYL-4-OLEATE, POLYGLYCERYL-6-OLEATE, POLYGLYCERYL-8-OLEATE, POLYGLYCERYL-10-OLEATE, POLYGLYCERYL-6-PENTAOLEATE, POLYGLYCERYL-10-PENTAOLEATE, POLYGLYCERYL-6-PENTASTEARATE, POLYGLYCERYL-10-PENTASTEARATE, POLYGLYCERYL-2-SESQUIIOSOSTEARATE, POLYGLYCERYL-2-SESQUIOLEATE, POLYGLYCERYL-2-STEARATE, POLYGLYCERYL-3-STEARATE, POLYGLYCERYL-4-STEARATE, POLYGLYCERYL-8-STEARATE, POLYGLYCERYL-10-STEARATE, POLY-GLYCERYL-2-TETRAISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-10-TETRAOLEATE, POLYGLYCERYL-2-TETRASTEARATE, POLYGLYCERYL-2-TRIISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-10-TRIOLEATE, POLYGLYCERYL-6-TRISTEARATE. Die kommerziell erhältlichen Produkte unterschiedlicher Hersteller, die im genannten Werk unter den vorstehend genannten Stichwörtern klassifiziert sind, lassen sich im erfindungsgemäßen Verfahrensschritt b) vorteilhaft als Emulgatoren einsetzen.

Eine weitere Gruppe von Emulgatoren, die im erfindungsgemäßen Verfahrensschritt b) Verwendung finden können, sind substituierte Silicone, die mit Ethylen- bzw. Propylenoxid umgesetzte Seitenketten tragen. Solche Polyoxyalkylensiloxane können durch die allgemeine Formel VI beschrieben werden



in der jeder Rest R^1 unabhängig voneinander für $-\text{CH}_3$ oder eine Polyoxyethylen- bzw. -propylengruppe $-\text{[CH(R}^2\text{)-CH}_2\text{-O]}_x\text{H}$ -Gruppe, R^2 für $-\text{H}$ oder $-\text{CH}_3$, x für eine Zahl zwischen 1 und 100, vorzugsweise zwischen 2 und 20 und insbesondere unter 10, steht und n den Polymerisationsgrad des Silikons angibt.

Optional können die genannten Polyoxyalkylensiloxane auch an den freien OH-Gruppen der Poloxyethylen- bzw. Polyoxypropylen-Seitenketten verethert oder verestert werden. Das unveretherte und unveresterte Polymer aus Dimethylsiloxan mit Polyoxyethylen und/oder Polyoxypropylen wird in der INCI-Nomenklatur als DIMETHICONE COPOLYOL bezeichnet und ist unter den Handelsnamen Abil[®] B (Goldschmidt), Alkasil[®] (Rhône-Poulenc), Silwet[®] (Union Carbide) oder Belsil[®] DMC 6031 kommerziell verfügbar.

Das mit Essigsäure veresterte DIMETHICONE COPOLYOL ACETATE (beispielsweise Belsil[®] DMC 6032, -33 und -35, Wacker) und der DIMETHICONE COPOLYOL BUTYL ETHER (bsp KF352A, Shin Etsu) sind im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrensschritts b) ebenfalls als Emulgatoren einsetzbar.

Bei den Emulgatoren gilt wie bereits bei den Umhüllungsmaterialien und den zu umhüllenden Substanzen, daß sie über einen breit variierenden Bereich eingesetzt werden können. Üblicherweise machen Emulgatoren der genannten Art 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% des Gewichts der Schmelzsuspension bzw. -emulsion aus.

In bevorzugten Verfahren enthält die in Schritt b) hergestellte Schmelzsuspension oder -emulsion zusätzlich Emulgatoren aus der Gruppe der Fettalkohole, Fettsäuren, Polyglycerinester und/oder Polyoxyalkylensiloxane in Mengen von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 15 Gew.-%, und besonders bevorzugt von 2,5 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Schmelzsuspension oder -emulsion.

Verfahrensschritt c):

Im Verfahrensschritt c) werden die separat hergestellten Muldenformkörper mit der separat hergestellten Schmelzsuspension bzw. -emulsion bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur der Hüllsubstanz befüllt. Die Temperatur der einzufüllenden Schmelze kann dabei beliebig hoch gewählt werden, im Hinblick auf temperaturempfindliche Inhaltsstoffe ist es aber bevorzugt, daß der Verfahrensschritt c) bei Temperaturen durchgeführt wird, die maximal 10°C, vorzugsweise maximal 5°C und insbesondere maximal 2°C oberhalb der Erstarrungstemperatur der Schmelzsuspension oder -emulsion liegen.

Das Eindosieren der Schmelzsuspension oder -emulsion in die Mulde des vorgefertigten Formkörpers erfolgt dabei vorzugsweise mittels einer Kolbendosierpumpe, einer pneumatischen Pumpe, einer Schlauchpumpe oder einer Zahnradpumpe.

Diese Pumpen sind dem Fachmann für die unterschiedlichsten Anwendungsgebiete geläufig, so daß er je nach Zusammensetzung der Schmelzsuspension bzw. -emulsion keine Schwierigkeiten hat, die hinsichtlich Dimension, Material und Arbeitsweise richtige Pumpe auszuwählen. Für Schmelzsuspensionen bzw. -emulsionen, die Tenside, Bleichmittel oder Duftstoffe enthalten, haben sich dabei insbesondere Kolbendosierpumpen bewährt.

Die Formkörper können vor dem Befüllen mit der Schmelze vorbehandelt worden sein, um die Haftung der Schmelze in der Mulde zu verbessern. So ist es beispielsweise möglich, einen geeigneten Haftvermittler auf die Muldenflächen aufzubringen, der die Haftung der Schmelze am Formkörper sicherstellt, so daß bei Transport und Handhabung der Formkörper sich die erstarrte Muldenfüllung nicht vom Formkörper trennen kann.

Verfahrenstechnisch eleganter und einfacher ist es, daß die Muldenformkörper vor dem Befüllen mit der Schmelzsuspension oder -emulsion aufgewärmt werden, um die Haftung der erkaltenden Schmelze zu verbessern. Auf diese Weise kann die erkaltende Schmelze zumindest teilweise in die Randbereiche der Mulde eindringen und sorgt bei Erstarren so für einen dauerhaften und festen Haftverbund.

Beispiele:

Herstellung von Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen

Verfahrensschritt a): Herstellung von Muldenformkörpern:

Durch Verpressen zweier unterschiedlicher Vorgemische wurden zweischichtige rechteckige Formkörper hergestellt, die eine Mulde in Form einer Halbellipse aufwiesen. Dabei bestanden die Formkörper zu 75 Gew.-% aus Unter- und zu 25 Gew.-% aus Oberphase. Die Zusammensetzung (in Gew.-%, bezogen auf das jeweilige Vorgemisch) der beiden Vorgemische und damit der zwei unterschiedlichen Phasen der Muldenformkörper zeigt die nachstehende Tabelle:

	Vorgemisch 1 (Unterphase)	Vorgemisch 2 (Oberphase)
Natriumcarbonat	32,0	-
Natriumtripolyphosphat	52,0	91,4
Natriumperborat	10,0	-
Tetraacetylenethyldiamin	2,5	-
Benzotriazol	1,0	-
C ₁₂ -Fettalkohol mit 3 EO	2,5	-
Farbstoff		0,2
Enzyme		6,0
Parfüm		0,4
Silikonöl		2,0

Verfahrensschritt b): Herstellung von Schmelzsuspensionen/-emulsionen:

Durch Erhitzen des Hüllmaterials und Einrühren der Aktivsubstanzen und optionalen Hilfsstoffe wurden drei Schmelzdispersionen/-emulsionen SDE 1 bis 3 hergestellt, deren

Zusammensetzung (Gew.-%, bezogen auf die Schmelze) in der nachstehenden Tabelle angegeben ist:

	SDE 1 (Bleichkern)	SDE 2 (Tensidkern)	SDE 3 (Duftkern)
Paraffin 57-60°C	50,0	60,0	95,0
Dichlorisocyanursäure	35,0	-	-
Poly Tergent SLF-18B-45*	-	33,3	-
Parfüm	-	-	5,0
Tylose MH 50	15,0	-	-
Polyglycerin-12-hydroxystearat	-	6,7	-

*: Alkoholalkoxylat der Firma Olin Chemicals, Erweichungspunkt 25-45°C

Verfahrensschritt c): Eingießen der Schmelzsuspensionen/-emulsionen in die Formkörper:

Die in Schritt b) hergestellten Schmelzdispersionen/-emulsionen wurden in folgenden Gewichtsverhältnissen (Angaben in Gew.-%, bezogen auf den fertig befüllten Formkörper) in die im Verfahrensschritt a) hergestellten Muldenformkörper eingegossen, wobei die Formkörper vor dem Eingießen auf 40°C erwärmt worden waren:

	Muldenformkörper mit Bleichmittelkern	Muldenformkörper mit Tensidkern	Muldenformkörper mit Parfümkern
Muldenformkörper	96,0	96,0	96,0
SDE 1	4,0	-	-
SDE 2	-	4,0	-
SDE 3	-	-	4,0

Verfahrensschritt d): Abkühlen und Nachbehandlung:

Die befüllten Formkörper wurden bei Raumtemperatur erkalten gelassen und nachfolgend einzeln verpackt.

Die Muldenformkörper mit Bleichmittelkern weisen gegenüber analog zusammengesetzten Formkörpern, in denen die Inhaltsstoffe der Schmelzdispersion/-emulsion einzeln und nicht in Form einer Schmelze zum Vorgemisch gegeben wurden, deutlich bessere Reinigungsleistungen, insbesondere an Teeflecken auf.

Die Muldenformkörper mit Tensidkern weisen gegenüber analog zusammengesetzten Formkörpern, in denen die Inhaltsstoffe der Schmelzdispersion/-emulsion einzeln und nicht in Form einer Schmelze zum Vorgemisch gegeben wurden, deutlich bessere Klarspülleistungen auf, die sich in einer erheblich verringerten Belagsbildung auf Gläsern manifestieren.

Die Muldenformkörper mit Duftkern weisen gegenüber analog zusammengesetzten Formkörpern, in denen die Inhaltsstoffe der Schmelzdispersion/-emulsion einzeln und nicht in Form einer Schmelze zum Vorgemisch gegeben wurden, eine deutlich bessere Parfümnote beim Öffnen der Maschine auf.

Alle vorstehend genannten Tests wurden in mehreren handelsüblichen Geschirrspülmaschinen von mehreren Testpersonen durchgeführt, wobei die Formkörper in die Dosierkammer der Maschine gelegt wurden und ein 55°C-Programm bei beladener Maschine ablaufen gelassen wurde. In keinem der Tests wurden zusätzliche Reinigungs- oder Klarspülmittel eingesetzt.

Die vorstehenden Beispiele zeigen Formkörper, in denen der eingegossene Kern löseverzögert freigesetzt wird. In weiteren Beispielen wurden Schmelzdispersionen von n-Methyl-

Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA) in leicht löslichen Hüllsubstanzen hergestellt, die die positiven Effekte auch bei beschleunigter Freisetzung belegen.

Hierbei wurden gemäß dem oben beschriebenen Verfahrensschritt a) Muldenformkörper hergestellt. Durch Erhitzen des jeweiligen Hüllmaterials und Einrühren der Aktivsubstanz (MMA) wurden Schmelzdispersionen SDE 4 bis 8 hergestellt, deren Zusammensetzung (Gew.-%, bezogen auf die Schmelze) in der nachstehenden Tabelle angegeben ist:

	SDE 4	SDE 5	SDE 6	SDE 7	SDE 8
Sokalan®-BM 1*	44,0	50,0	60,0	60,0	60,0
PEG 1550 (Smp. 45–50 °C)	44,0	50,0	40,0	-	-
PEG 3000 (Smp. 50–56 °C)	-	-	-	40,0	-
PEG 4000	-	-	-	-	40,0
Citronensäure	4,8	-	-	-	-
Natriumhydrogencarbonat	7,2	-	-	-	-

* n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), ca. 50% auf Träger (BASF)

Die Schmelzdispersionen wurden in der vorstehend genannten Weise in die Formkörper eingefüllt und erkalten gelassen. Hierbei wiesen die Formkörper vor dem Befüllen ein Gewicht von 24 g auf und wurden mit jeweils 1,3 g der Schmelzdispersion befüllt. Die Reinigungsleistung der mit den Schmelzdispersionen SDE 4 bis SDE 8 befüllten Formkörper E4 bis E8 wurde an Teeverschmutzungen getestet. Hierzu wurde gemäß (1) eine Teeanschmutzung hergestellt und die verschmutzten Tassen in einer haushaltsüblichen Geschirrspülmaschine gereinigt:

(1) Herstellung der Teeanschmutzung

In einem Wasseraufbereitungskessel werden 16 l kaltes Stadtwasser (16°d) kurz zum Sieden erhitzt. Man läßt 96 g Schwarzen Tee im Nylonnetz bei geschlossenem Deckel für 5 Minuten ziehen und überführt den Tee in eine Tauchapparatur mit Heizung und Rührwerk.

60 Teetassen werden 25 mal im Ein-Minuten-Takt bei 70°C in den vorbereiteten Teesud getaucht. Anschließend werden die Tassen abgehängt und mit der Öffnung nach unten zum Trocknen auf ein Blech gelegt.

(2) Versuchsergebnisse

Die Reinigungsleistung der Mittel auf die Teeanschmutzung gemäß Vorschrift unter (1) wurde visuell von Fachleuten durchgeführt und benotet, wobei auf einer Skala von 0-10 die Note "0" keine Reinigung bedeutet und "10" restlose Entfernung der Flecken bedeutet.

Die Teenoten wurden sowohl für Waschbedingungen 55 °C / 16 °d Wasserhärte im Hauptspülgang gemessen (d. h. "harte Bedingungen") als auch für 55 °C/ 3 °d Wasserhärte. Als Spülmaschine wurde eine Miele G 590 mit Universalprogramm benutzt. Die nachstehende Tabelle die erzielte Teereinigung der Mitte E4 bis E8 im Vergleich zu einem unbefüllten Formkörper V

	V	E4	E5	E6	E7	E8
Teenote 3 °d	7,0	10,0	9,5	9,7	9,0	8,0
Teenote 16 °d	4,7	7,0	6,8	8,0	7,5	5,7

Die Ergebnisse zeigen, daß die erfindungsgemäßen Formkörper E4 bis E8 dem Vergleichsformkörper V bei der Teereinigung weit überlegen sind.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung mehrphasiger Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, gekennzeichnet durch die Schritte
 - a) Verpressen eines teilchenförmigen Vorgemischs zu Formkörpern, die eine Mulde aufweisen,
 - b) Herstellung einer Schmelzsuspension oder -emulsion aus einer Hüllsubstanz, die einen Schmelzpunkt oberhalb von 30°C aufweist und einem oder mehreren in ihr dispergierten oder suspendierten Aktivstoff(en),
 - c) Befüllen der Muldenformkörper mit der Schmelzsuspension oder -emulsion bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts der Hüllsubstanz,
 - d) Abkühlen und optionale Nachbehandlung der befüllten Wasch- und Reinigungsmittelformkörper.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das in Schritt a) verpreßte teilchenförmige Vorgemisch Builder in Mengen von 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 25 bis 75 Gew.-% und insbesondere von 30 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Vorgemisch, enthält.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das in Schritt a) verpreßte teilchenförmige Vorgemisch Tensid(e), vorzugsweise nichtionische(s) Tensid(e), in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,75 bis 7,5 Gew.-% und insbesondere von 1,0 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Vorgemisch, enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das in Schritt a) verpreßte teilchenförmige Vorgemisch ein Schüttgewicht oberhalb von 600 g/l, vorzugsweise oberhalb von 700 g/l und insbesondere oberhalb von 800 g/l aufweist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das in Schritt a) verpreßte teilchenförmige Vorgemisch eine Teilchengrößenverteilung aufweist, bei der weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 7,5 Gew.-% und insbesondere weniger als 5 Gew.-% der Teilchen größer als 1600 µm oder kleiner als 200 µm sind.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das in Schritt a) verpreßte teilchenförmige Vorgemisch eine Teilchengrößenverteilung aufweist, bei der mehr als 30 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 40 Gew.-% und insbesondere mehr als 50 Gew.-% der Teilchen eine Teilchengröße zwischen 600 und 1000 µm aufweisen.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt a) mehrschichtige Formkörper, die eine Mulde aufweisen, in an sich bekannter Weise hergestellt werden, indem mehrere unterschiedliche teilchenförmige Vorgemische aufeinander gepreßt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt a) zweischichtige Formkörper, die eine Mulde aufweisen, hergestellt werden, indem zwei unterschiedliche teilchenförmige Vorgemische aufeinander gepreßt werden, von denen eines ein oder mehrere Bleichmittel und das andere ein oder mehrere Enzyme enthält.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt a) zweischichtige Formkörper, die eine Mulde aufweisen, hergestellt werden, indem zwei unterschiedliche teilchenförmige Vorgemische aufeinander gepreßt werden, von denen eines ein oder mehrere Bleichmittel und das andere ein oder mehrere Bleichaktivatoren enthält.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Hüllsubstanz in Schritt b) einen Schmelzbereich von 45°C bis 75 °C aufweist.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Hüllsubstanz mindestens ein Paraffinwachs mit einem Schmelzbereich von 50°C bis 55°C enthält.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Hüllsubstanz mindestens einen Stoff aus der Gruppe der Polyethylenglycole (PEG) und/oder Polypropylenglycole (PPG) enthält.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Hüllsubstanz 20 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% und insbesondere 40 bis 50 Gew.-% der in Schritt b) hergestellten Schmelzsuspension oder –emulsion ausmacht.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der bzw. die Aktivstoff(e) in der in Schritt b) hergestellten Schmelzsuspension oder –emulsion ausgewählt sind aus der Gruppe der Enzyme, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Tenside, Korrosionsinhibitoren, Belagsinhibitoren, Cobuilder und/oder Duftstoffe.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der bzw. die Aktivstoff(e) in der in Schritt b) hergestellten Schmelzsuspension oder –emulsion ausgewählt sind aus der Gruppe der nichtionischen Tenside, insbesondere der alkoxylierten Alkohole.
16. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der bzw. die Aktivstoff(e) in der in Schritt b) hergestellten Schmelzsuspension oder –emulsion ausgewählt sind aus der Gruppe der Sauerstoff- oder Halogen-Bleichmittel, insbesondere der Chlorbleichmittel.
17. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der bzw. die Aktivstoff(e) in der in Schritt b) hergestellten Schmelzsuspension oder –emulsion ausgewählt sind aus der Gruppe der Bleichaktivatoren, insbesondere aus den Gruppen der mehrfach acylierten Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenylendiamin (TAED), der N-

Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), der acylierten Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA).

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der bzw. die Aktivstoff(e) 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 45 Gew.-% und insbesondere 20 bis 40 Gew.-% der in Schritt b) hergestellten Schmelzsuspension oder –emulsion ausmachen.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die in Schritt b) hergestellte Schmelzsuspension oder –emulsion weitere Hilfsstoffe aus der Gruppe der Antiabsetzmittel, Schwebemittel, Antiausschwimmittel, Thixotropiermittel und Dispergierhilfsmittel in Mengen von 0,5 bis 8,0 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1,0 und 5,0 Gew.-%, und besonders bevorzugt zwischen 1,5 und 3,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Schmelzsuspension oder –emulsion, enthält.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die in Schritt b) hergestellte Schmelzsuspension oder –emulsion zusätzlich Emulgatoren aus der Gruppe der Fettalkohole, Fettsäuren, Polyglycerinester und/oder Polyoxyalkylen-siloxane in Mengen von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 15 Gew.-%, und besonders bevorzugt von 2,5 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Schmelzsuspension oder –emulsion, enthält.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Verfahrensschritt c) bei Temperaturen durchgeführt wird, die maximal 10°C, vorzugsweise maximal 5°C und insbesondere maximal 2°C oberhalb der Erstarrungstemperatur der Schmelzsuspension oder –emulsion liegen.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß in Verfahrensschritt c) die Schmelzsuspension oder –emulsion mittels einer Kolbendosierpumpe,

einer pneumatischen Pumpe, einer Schlauchpumpe oder einer Zahnradpumpe in die Muldenformkörper eingefüllt wird.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Muldenformkörper vor dem Befüllen mit der Schmelzsuspension oder -emulsion aufgewärmt werden, um die Haftung der erkaltenden Schmelze zu verbessern.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter national Application No
PCT/EP 99/04675

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C11D17/00 C11D11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X A	WO 99 24550 A (PROCTER & GAMBLE) 20 May 1999 (1999-05-20) the whole document	1-3, 7, 10, 12, 14, 18, 22 4-6, 15-17, 19-21
P, X A	DE 197 58 178 A (HENKEL KGAA) 1 July 1999 (1999-07-01) claims example (page 12, line 61 - page 13, line 5) page 2, line 20 - line 24 page 5, line 15 - line 36	1-3, 10-12, 14, 16, 17 4-6, 13, 15, 18-23

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 October 1999

Date of mailing of the international search report

08/11/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo.nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neys, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter national Application No
PCT/EP 99/04675

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	DE 197 58 180 A (HENKEL KGAA) 1 July 1999 (1999-07-01) claims example (page 12, line 61 - page 13, line 5) page 2, line 20 - line 24 page 5, line 15 - line 36	1-3, 10-12, 14, 16, 17
A	---	4-6, 13, 15, 18-23
P, X	DE 197 58 181 A (HENKEL KGAA) 1 July 1999 (1999-07-01) claims example (page 12, line 61 - page 13, line 7) page 2, line 20 - line 24 page 5, line 15 - line 36	1-3, 10-12, 14, 16, 17
A	---	4-6, 13, 15, 18-23
A	WO 98 11187 A (PROCTER & GAMBLE) 19 March 1998 (1998-03-19) claims 1, 2, 11 page 10, line 27 - line 35	1
A	EP 0 055 100 A (JEYES GROUP LTD) 30 June 1982 (1982-06-30) cited in the application figures claims page 6, paragraph 5 - page 9, paragraph 3 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. Patent Application No

PCT/EP 99/04675

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9924550 A	20-05-1999	WO 9924547 A WO 9924548 A WO 9924549 A	20-05-1999 20-05-1999 20-05-1999
DE 19758178 A	01-07-1999	WO 9935235 A	15-07-1999
DE 19758180 A	01-07-1999	WO 9935229 A	15-07-1999
DE 19758181 A	01-07-1999	WO 9935234 A	15-07-1999
WO 9811187 A	19-03-1998	AU 4263897 A AU 4412697 A EP 0925341 A EP 0927237 A WO 9811185 A US 5877134 A	02-04-1998 02-04-1998 30-06-1999 07-07-1999 19-03-1998 02-03-1999
EP 0055100 A	30-06-1982	AT 9818 T AU 540392 B AU 7911081 A CA 1182371 A GB 2089830 A, B NZ 199355 A US 4460490 A ZA 8108752 A	15-10-1984 15-11-1984 15-07-1982 12-02-1985 30-06-1982 03-02-1984 17-07-1984 24-11-1982

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/04675

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C11D17/00 C11D11/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X A	WO 99 24550 A (PROCTER & GAMBLE) 20. Mai 1999 (1999-05-20) das ganze Dokument	1-3,7, 10,12, 14,18,22 4-6, 15-17; 19-21
P,X A	DE 197 58 178 A (HENKEL KGAA) 1. Juli 1999 (1999-07-01) Ansprüche Beispiele (Seite 12, Zeile 61 - Seite 13, Zeile 5) Seite 2, Zeile 20 - Zeile 24 Seite 5, Zeile 15 - Zeile 36	1-3, 10-12, 14,16,17 4-6,13, 15,18-23

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Oktober 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08/11/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neys, P

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	DE 197 58 180 A (HENKEL KGAA) 1. Juli 1999 (1999-07-01) Ansprüche Beispiele (Seite 12, Zeile 61 - Seite 13, Zeile 5) Seite 2, Zeile 20 - Zeile 24 Seite 5, Zeile 15 - Zeile 36	1-3, 10-12, 14,16,17
A	----	4-6,13, 15,18-23
P,X	DE 197 58 181 A (HENKEL KGAA) 1. Juli 1999 (1999-07-01) Ansprüche Beispiele (Seite 12, Zeile 61 - Seite 13, Zeile 7) Seite 2, Zeile 20 - Zeile 24 Seite 5, Zeile 15 - Zeile 36	1-3, 10-12, 14,16,17
A	----	4-6,13, 15,18-23
A	WO 98 11187 A (PROCTER & GAMBLE) 19. März 1998 (1998-03-19) Ansprüche 1,2,11 Seite 10, Zeile 27 - Zeile 35	1
A	EP 0 055 100 A (JEYES GROUP LTD) 30. Juni 1982 (1982-06-30) in der Anmeldung erwähnt Abbildungen Ansprüche Seite 6, Absatz 5 -Seite 9, Absatz 3 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern ales Aktenzeichen

PCT/EP 99/04675

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9924550 A	20-05-1999	WO 9924547 A	20-05-1999
		WO 9924548 A	20-05-1999
		WO 9924549 A	20-05-1999
DE 19758178 A	01-07-1999	WO 9935235 A	15-07-1999
DE 19758180 A	01-07-1999	WO 9935229 A	15-07-1999
DE 19758181 A	01-07-1999	WO 9935234 A	15-07-1999
WO 9811187 A	19-03-1998	AU 4263897 A	02-04-1998
		AU 4412697 A	02-04-1998
		EP 0925341 A	30-06-1999
		EP 0927237 A	07-07-1999
		WO 9811185 A	19-03-1998
		US 5877134 A	02-03-1999
EP 0055100 A	30-06-1982	AT 9818 T	15-10-1984
		AU 540392 B	15-11-1984
		AU 7911081 A	15-07-1982
		CA 1182371 A	12-02-1985
		GB 2089830 A, B	30-06-1982
		NZ 199355 A	03-02-1984
		US 4460490 A	17-07-1984
		ZA 8108752 A	24-11-1982